Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1960, No. 1.

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ
ХИМИЧЕСКИХ НАУК

POSTMASTER:
IF NOT DELIVERABLE NOTIFY
Chemical Abstracts
OHIO STATE UNIV., COLUMBUS 10, O.
AND POSTAGE WILL BE SENT
REC'D APR 4 1960
ABSTRACTOR:
PLEASE RETURN PROMPTLY TO
CHEMICAL ABSTRACTS

1
ЯНВАРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

М. М. ДУБИНИН (главный редактор), *А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ* (зам. главного редактора), *В. Н. КОНДРАТЬЕВ, А. Н. НЕСМЕЯНОВ, К. Т. ПОРОШИН* (ответственный секретарь), *И. И. ЧЕРНЯЕВ*

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон В 7-00-13, доб. 15

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Подписано к печати 11/II-1960 г. Т-02529 Формат бумаги 70×108$^{1}/_{16}$ Бум. л. 4$^{3}/_{4}$
Печ. л. 13,0+2 вклейки Уч.-изд. 13,0 Тираж 3225 Заказ 3763

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

11272

Э. Б. ШТЕРНИНА

О РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворимость солей в водных растворах — сложное явление, представляющее собой результат многих процессов, протекающих в твердых и жидких телах. Здесь рассматривается частный вопрос об изменении растворимости солей под влиянием изменения состава и концентрации раствора. Правило Нернста объясняет, чаще всего качественно, влияние на растворимость одноименных ионов, например понижение растворимости хлористого серебра в присутствии ионов серебра. Известны, однако, случаи, когда общий ион повышает растворимость соли. Прибавление нитрата свинца к насыщенному раствору хлорида свинца сначала понижает растворимость последнего, но, начиная приблизительно с концентрации 0,1 *М* нитрата свинца в литре раствора, растворимость хлорида свинца возрастает. Еще более резко выражено влияние разноименных ионов. В литре воды при 25° растворяется 2 *г* сульфата кальция, а в литре раствора, содержащего 3,5 *М* нитрата магния, растворяется 15 *г* сульфата кальция.

По Льюису [1], активность связана с концентрацией:

$$a = \gamma x, \qquad (1)$$

где a — активность; γ — коэффициент активности; x — концентрация. Активность может быть меньше или больше концентрации, а следовательно, коэффициент активности — меньше или больше единицы. В насыщенном растворе, при постоянной температуре, концентрация соли, насыщающей раствор, т. е. в состоянии равновесия с твердой фазой, не постоянна, а зависит от состава и концентрации раствора, от присутствия посторонних ионов. Активность же насыщенного раствора — величина постоянная. Постоянное значение активностей вещества, находящегося в твердой фазе и того же вещества в насыщенном растворе следует из определения термодинамического равновесия. Равенство этих активностей требует дополнительного условия: одинакового стандартного состояния для равновесных фаз. В действительности это условие обычно не соблюдается, когда равновесными фазами являются твердая соль и ее водный раствор. В этом случае стандартные состояния равновесных фаз могут не совпадать.

В качестве стандартного состояния твердого вещества чаще всего выбирают чистое твердое вещество при условиях опыта или при каких-нибудь заданных условиях, например при 25° и 1 *атм*. Стандартным состоянием растворенной соли принимают бесконечно разбавленный раствор — идеальный раствор, активность его равнятся концентрации и коэффициент активности — единице. Такое стандартное состояние принято и в данной работе. Неравенство активности твердого и равновесного с ним растворенного вещества не имеет значения в рассматриваемом вопросе, но чрезвычайно важным является постоянство этих величин. Числовые значения активности твердой соли и активности той же соли,

насыщающей раствор, постоянны при данных температуре и давлении и не зависят от состава и концентрации раствора. Активность есть не что иное, как идеальная растворимость, поэтому ее можно определить по уравнению Шредера, но есть другой способ определения активности — из экспериментальных данных о растворимости соли в воде и в двух-трех разбавленных растворах [2, 3]. Для этого прибегают к графическому изображению зависимости растворимости от квадратного корня из ионной силы *. Обычно в таких случаях получается прямая линия, которую легко экстраполировать до нулевой ионной силы, когда коэффициент активности равняется единице, а активность равна концентрации. Так определяется активность, играющая столь существенную роль в явлениях, протекающих в жидкой фазе, равновесной с твердой.

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз в состоянии равновесия. Одна фаза твердая, а другая жидкая, представляющая собой насыщенный раствор этой твердой фазы и содержащая произвольное количество растворенных посторонних электролитов. Из уравнения (1) видно, что для определения растворимости необходимо знать коэффициент активности, так как активность известна и остается постоянной. Уравнение для коэффициента активности Дебая и Хюккеля является предельным законом, оно справедливо для больших разбавлений, всего до $\sim$0,01 *М/л* [4]. Тем не менее это уравнение имеет практическое значение во всех областях науки и техники, где рассматривается взаимодействие воды или разбавленных растворов с мало растворимыми солями. Например требуется определить действие мягкой природной воды на породы, содержащие карбонат и сульфат кальция. Анализ воды позволяет рассчитать ее ионную силу, подставляя значение которой, а также валентность ионов мало растворимой соли в уравнение Дебая и Хюккеля, получаем коэффициент активности интересующей нас соли, а из уравнения (1) и ее растворимость. То же самое относится и к действию воды на гидросооружения из бетона, в состав которого входят мало растворимые соли. Некоторые редкие элементы, например таллий, торий, получаются в настоящее время в виде их мало растворимых солей из большого объема растворов электролитов. Уравнение Дебая и Хюккеля дает возможность определить содержание ценного редкого элемента в растворе, если он достаточно разбавлен. Приведенные примеры, разумеется, не исчерпывают всех возможных практических приложений предельного закона Дебая и Хюккеля.

Практическое значение закономерностей, выведенных для самых разбавленных растворов, все возрастает. Известно, что совершенно чистых веществ не существует; каждое вещество — раствор, твердый или жидкий. Переход к более концентрированным растворам связан с учетом размеров ионов, которые в предельном законе считаются точками. Вопросу о величине ионов в растворе посвящен ряд работ [4, 5]. Одно несомненно: эта величина того же порядка, что и кристаллографические диаметры ионов. Находят ее эмпирическим путем, если известен коэффициент активности. Уравнение Дебая и Хюккеля, содержащее средний эффективный диаметр ионов, применимо во многих случаях до 1 *М/л*, но вследствие неопределенности этой величины уравнение приобретает эмпирический характер.

Гронуолл, Ламер и Сандвед [6], а также Гронуолл, Ламер и Грейф [7] подвергли детальной математической обработке основное уравнение Дебая и Хюккеля для электрического потенциала вблизи иона. Эти авторы получили, соответственно, более точные, но гораздо более сложные уравнения коэффициента активности, чем первое приближение Дебая и Хюккеля. Мы применили уравнение Дебая и Хюккеля, используя

* Ионная сила $\Sigma m_i z_i^2$, где m_i — число молей ионов сорта i на 1000 *г* воды, z_i — валентность ионов сорта i.

кристаллографические размеры ионов, но допуская линейное возрастание этой величины с ионной силой раствора по уравнению

$$\alpha = \alpha_0 + b\sqrt{\Sigma m_i z_i^2}. \qquad (2)$$

При этом мы получили результаты, близкие к опытным, для сложных солевых систем до высоких концентраций [2, 3].

Одной из первых попыток количественного рассмотрения концентрированных растворов является уравнение Хюккеля [8]. Постоянная H в этом уравнении должна отражать изменение диэлектрической постоянной раствора с концентрацией. В действительности H является эмпирической постоянной, принимающей в некоторых случаях даже отрицательное значение. Если из экспериментальных данных подобрать для постоянных α и H удачные значения, то уравнение Хюккеля с успехом применяется до самых высоких концентраций [4, 5].

В литературе имеется большое число уравнений для коэффициентов активности [4, 5, 9—13], все они в практическом отношении уступают уравнениям Дебая и Хюккеля; они громоздки, содержат величины, не доступные опытному определению, и в большинстве случаев справедливы лишь в области разбавленных растворов. В теории концентрированных растворов, развиваемой Мирцхулава [9, 10], Микулиным [11], Хомутовым [12], Фалькенгагеном [14, 15], Дутта и Багши [16, 17], Айгеном и Викке [18] и многими другими авторами, учитывается взаимодействие ионов с молекулами растворителя, что выражается введением объема ионов, в который включается их гидратная оболочка — так называемый коволюмный эффект. Наиболее простое уравнение для коэффициента активности концентрированных растворов предложили Фалькенгаген и Шмуцер [14]:

$$\ln\gamma = -\frac{\varepsilon^2 z_1 z_2}{2DkT}\frac{\varkappa}{1+\alpha\varkappa} - \ln(1-nv), \qquad (3)$$

где n — число ионов в 1 $см^3$ раствора; v — средний объем ионов, выраженный в кубических сантиметрах. Это уравнение пригодно до 4 молей 1—1 валентного электролита в 1 $л$ раствора. Если мы имеем неэлектролит, например, раствор сахара в воде, то первый член в правой стороне уравнения, совпадающий с уравнением Дебая и Хюккеля, пропадает, так как в растворе отсутствуют ионы, электростатическое взаимодействие между которыми выражает этот член. В этом случае коэффициент активности зависит только от взаимодействия молекул неэлектролита и молекул растворителя, т. е. обусловливается одним коволюмным эффектом:

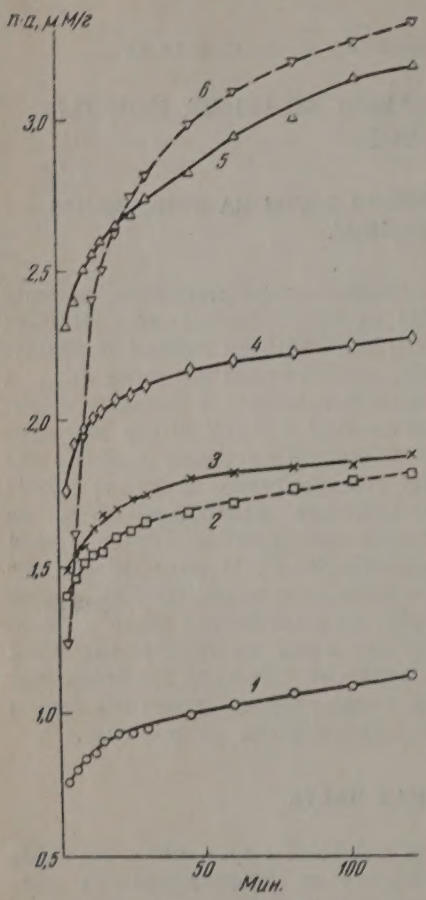
$$\gamma = \frac{1}{1-nv} \qquad (4)$$

Уравнение (4) применимо к растворам сахара в воде с концентрациями до 1,5 $М/л$ и показывает, что коэффициент активности сахара больше единицы даже в самых разбавленных растворах; n — число молекул растворенного вещества в 1 $см^3$ раствора, т. е. величина порядка 10^{20}, v — объем одной молекулы сахара, величина порядка 10^{-24}, так как линейные размеры молекулы порядка 10^{-8} $см$. Следовательно, произведение nv — небольшая дробь, знаменатель меньше единицы и γ — больше единицы. Уравнение Фалькенгагена и Шмуцера содержит две эмпирические постоянные: α и v, которые не связаны друг с другом, а находятся независимо. В этом отношении уравнение (3) напоминает уравнение Хюккеля.

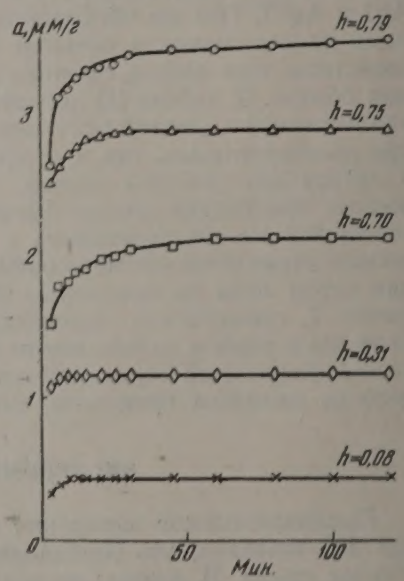
Нашей задачей является изучение растворимости в сложных солевых системах. Желание избежать эмпирических постоянных и невозможность

гретом адсорбенте. На фиг. 2 верхняя кривая соответствует кинетике сорбции при относительном давлении 0,79. При этом в расчетах принималась величина p_s, равная давлению насыщенного пара над переохлажденной до —20° водой. Максимально достижимое значение p/p_s равно 0,8, поскольку в нашей установке при —20° принципиально нельзя было получить давление свыше 0,77 *мм* рт. ст., так как избыток паров воды немедленно конденсировался в виде льда на стенках оболочки весов. Длительные опыты, поставленные при 19° и давлении паров воды 1,7 *мм*, показали, что даже в течение 35 суток в системе все же не наступало сорбционного равновесия.

Медленное течение процесса сорбции паров воды на PbJ_2, по-видимому, обусловлено тем, что на процесс физической адсорбции накладывается какой-то другой процесс, сильно растянутый во времени. Из сопоставления кривых на фиг. 1 и 2 видно, что кинетика процесса сорбции воды зависит от температуры опыта. Одним из таких процессов, осложняющих ван-дер-ваальсову сорбцию воды на PbJ_2, по нашему мнению, может быть процесс гидратации, который в общем случае может протекать как на поверхности, так и в объеме адсорбента. Но, по-видимому, невозможно количественно определить ту долю в общей величине сорбции, которая вносится каждым из этих процессов. Если гидратация (поверхностная и объемная) действительно имеет место, то именно скорость протекания ее и будет определять кинетику процесса сорбции в целом. Обязанный проявлению химических сил процесс гидратации характеризуется энергией активации. Это обусловливает существенное влияние тем-



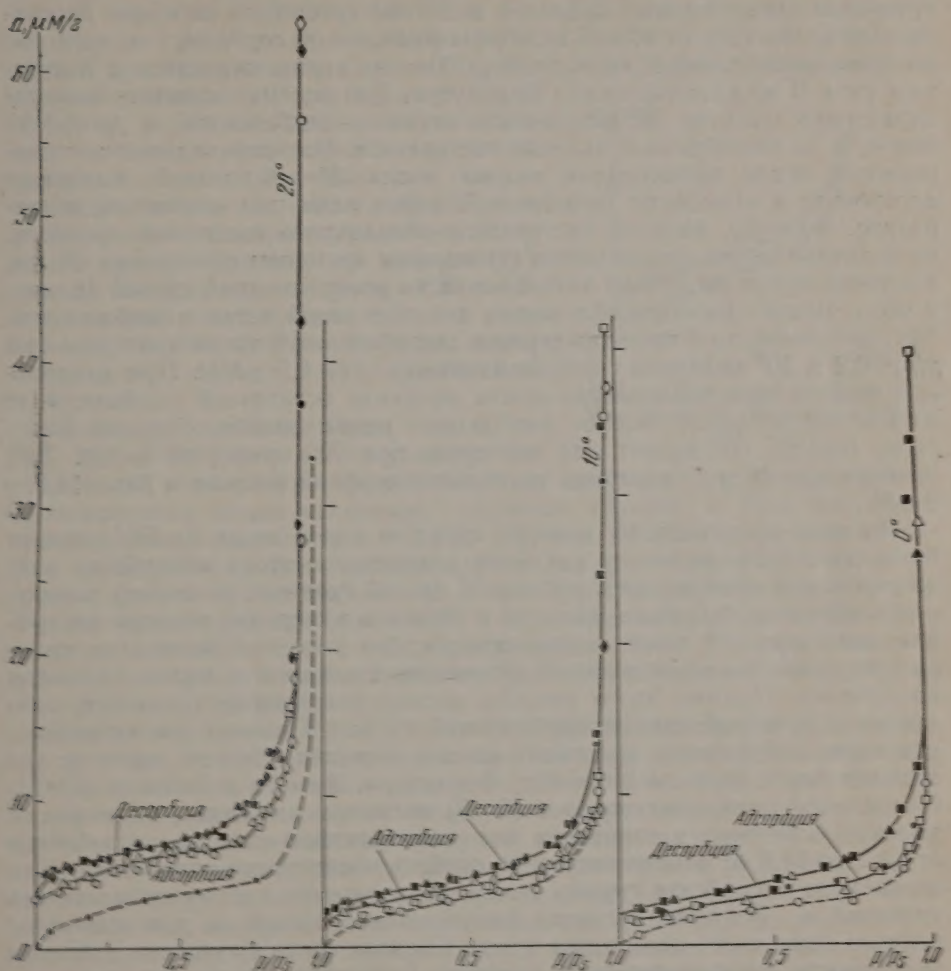
Фиг. 1. Кинетика сорбции паров воды на йодистом свинце при 20° (n — масштабный коэффициент по оси ординат): *1* — $n = 1$, $p/p_s = 0{,}04$; *2* — $n = 2$, $p/p_s = 0{,}56$; *3* — $n = 1$, $p/p_s = 0{,}18$; *4* — $n = 2$, $p/p_s = 0{,}76$; *5* — $n = 1$, $p/p_s = 0{,}38$; *6* — $n = 10$; $p/p_s = 0{,}96$



Фиг. 2. Кинетика сорбции паров воды на йодистом свинце при —20° $h = p/p_s$ — относительное давление

пературы на кинетику сорбции (фиг. 1 и 2). В частности, при низкой температуре медленная составляющая сорбционного процесса становится практически незаметной.

Естественно, эффективность действия частиц PbJ_2 при засеве ими переохлажденного облака проявляется в узком интервале времени (десятки минут). Поэтому, несмотря на то, что при сорбции паров воды на



Фиг. 3. Изотермы сорбции паров воды на йодистом свинце при 20, 10 и 0°

PbJ_2 сорбционное равновесие не наступает даже в течение нескольких десятков суток, мы считаем целесообразным исследовать этот процесс. Но, для того чтобы измерить изотерму сорбции паров воды при положительных температурах за практически приемлемое время, нужно выбрать некоторое условное состояние системы, конечно неравновесное, которому будут отвечать определенные величины сорбции. Поэтому за отсчетное значение величины сорбции мы приняли то значение, которое соответствует величине сорбции через 2 часа с момента впуска очередной порции пара.

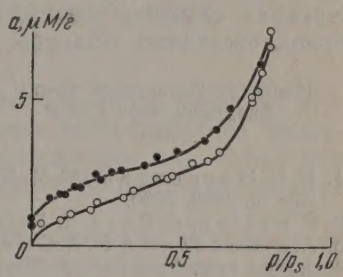
Измеренные неравновесные изотермы сорбции паров воды на PbJ_2 при 20, 10 и 0° приведены на фиг. 3. Пунктирные кривые относятся к адсорбенту, прогретому перед измерениями в вакууме; сплошные кривые — к образцу, который предварительно сорбировал воду и затем был

эвакуирован при комнатной температуре. На графиках нанесены результаты трех и четырех независимых серий измерений. Следует заметить, что в измеренные изотермы мы не вводили поправку на величину адсорбции паров воды на стеклянной чашке, поскольку измерения проводились в неравновесной системе пар — адсорбент. Даже в этом случае величина адсорбции на йодистом свинце значительно больше адсорбции воды на чашке. Так, например, при положительных температурах в широком интервале относительных давлений величина адсорбции на чашке составлена не более 12% от общей величины измеряемой сорбции, т. е. несколько превышала ошибки эксперимента. Все изотермы относятся к изотермам типа II по классификации Брунауера. Для рассматриваемых изотерм характерно наличие несовпадающих ветвей — сорбционной и десорбционной, т. е. своеобразное явление гистерезиса. Воспроизводимость гистерезисной петли наблюдается только после 35—40-часовой выдержки адсорбента в атмосфере насыщенных паров воды при комнатной температуре. Конечно, явление гистерезиса обусловлено кинетикой процесса, но величина петли определяется суммарным временем проведения опыта. Увеличив время выдержки любой точки на десорбционной кривой (свыше 2 час.), можно добиться сближения десорбционной ветви с сорбционной. Так, например, за 6 часов выдержки десорбционной точки изотермы при $p/p_s=0{,}2$ и 20° величина сорбции изменилась на 0,5 $\mu M/г$. При длительной откачке при температуре опыта величина остаточной сорбции, т. е. то количество воды, которое необратимо удерживается образцом йодистого свинца, составляет для изотермы при 20° примерно 3$\mu M/г$. Для изотерм при 10 и 0° величина остаточной сорбции меньше и равна 1,8—2 $\mu M/г$.

Из экспериментальных изотерм сорбции паров воды на PbJ_2 нельзя было рассчитать величину удельной поверхности этого адсорбента ввиду отсутствия равновесия в системе. С другой стороны, поскольку поверхность порошка PbJ_2 была мала, то и точность измерения изотерм адсорбции азота при его температуре кипения, без коренной переделки аппаратуры, была бы недостаточной (конвекционные токи и малые величины адсорбции). Помимо этого имелись экспериментальные трудности, связанные с отпайкой шлифа сорбционной трубки. Поэтому мы вычисляли удельную поверхность кристаллического порошка PbJ_2 из изотерм адсорбции паров бензола по методу Брунауера, Эммета и Теллера (БЭТ). По данным различных авторов [6—9] величина площадки, занимаемая молекулой бензола в сплошном мономолекулярном слое, ω_0, колеблется от 32,2 до 51,8 Å^2 в зависимости от свойств поверхности адсорбента. Для изучаемого адсорбента трудно отдать предпочтение какому-либо из этих значений ω_0. В наших расчетах фактическое значение ω_0 для молекулы бензола определено косвенным путем. Сначала была вычислена удельная поверхность тонкодисперсного порошка (приготовленного путем возгонки) PbJ_2 из изотерм адсорбции азота при температуре его кипения, которые измерялись на другой установке весовым методом (ω_0 для молекулы азота равна 16,2 Å^2 [10]). Далее, зная величину удельной поверхности по азоту, мы по изотерме адсорбции бензола рассчитали ω_0 для молекулы C_6H_6, которая оказалась равной 50 Å^2.

Измеренная изотерма адсорбции бензола на спектрально-чистом образце PbJ_2 полностью обратима во всем интервале изученных относительных давлений и хорошо описывается линейной формой уравнения БЭТ. Вычисленная удельная поверхность S для порошка PbJ_2 равна 0,25 $м^2/г$. Затем мы рассчитали емкость мономолекулярного слоя a_m, приняв, как и раньше [1], для молекулы воды $\omega_0 = 26$Å^2, и получили $a_m = 1{,}6$ $\mu M/г$. Следует отметить, что величины остаточной сорбции в общем близки к найденному значению a_m. Такое соответствие позволяет, с некоторой долей достоверности, сделать допущение, что поверхность PbJ_2 при положительных температурах, по-видимому, покрыта статистическим мономолекулярным слоем воды.

Отметим, что изменение температуры на 20° (от 20 до 0°) существенно не влияет на форму и характер изотерм, хотя величина остаточной сорбции несколько уменьшается с понижением температуры опыта. Отсчетное значение величины сорбции паров воды при положительных температурах (включая 0°) в значительной мере обусловлено степенью гидратации адсорбента, а потому увеличение интервала времени, в течение которого снимается сорбционная кривая изотермы, влечет за собой увеличение суммарной сорбции. Например при 20° и $p/p_s = 0{,}85$ через 2 часа после впуска порции паров воды величина сорбции составляла ~ 30 $\mu M/г$, но через 6 час. она уже равнялась ~ 60 $\mu M/л$. Если предположить действительный процесс сорбции паров воды на PbJ_2 как условный процесс, обусловленный явлениями физического характера, то 60 $\mu M/л$ воды достаточно для покрытия поверхности адсорбента 35—37 статистическими мономолекулярными слоями. С другой стороны, по данным [11], при тех же условиях получено 125 мономолекулярных слоев воды, т. е. в 4 раза больше, причем процесс сорбции паров воды автор считает чисто физическим процессом.



Фиг. 4. Изотерма сорбции паров воды на йодистом свинце при —20°

Изотерма сорбции паров воды на PbJ_2 при —20° (фиг. 4) показывает, что и при этой температуре процесс сорбции протекает предположительно по описанному выше механизму. Отличие состоит в том, что практическое равновесие наступает за 60—80 мин. И если вновь рассматривать сорбцию воды для данного случая как некоторый гипотетический процесс физической адсорбции, то, согласно расчетам, заполнение первого слоя происходит при $p/p_s = 0{,}25$, а величина предельной сорбции составляет ~ 8 $\mu M/г$, т. е. 5 мономолекулярных слоев. Величина остаточной сорбции существенно меньше, чем при положительных температурах, и составляет $\sim 0{,}8$ $\mu M/г$.

Нам кажется возможным с некоторой долей вероятности принять гипотезу о том, что адсорбированная на PbJ_2 вода при —20° находится в состоянии переохлажденной жидкости. Поскольку наши собственные экспериментальные данные не позволяли с уверенностью судить о достоверности предполагаемой гипотезы, мы обратились к работам [12—16], в которых авторы отчетливо показали, что при сорбции различных паров (включая воду) на твердых телах при температурах, значительно ниже тройной точки, адсорбированное вещество находится в виде переохлажденной жидкости. Если это действительно имеет место, то в наших исследованиях нужно при расчетах относительных давлений брать величину p_s равной давлению насыщенного пара над переохлажденной водой при температуре опыта. На фиг. 4 как раз отложены p/p_s для переохлажденной воды.

В заключение необходимо отметить, что на основании наших опытов мы не могли установить связи между адсорбционным поведением йодистого свинца и свойством его частиц аэрозоля служить ядрами кристаллизации при засеве переохлажденных облаков. По всей вероятности, эти свойства частиц PbJ_2 проявляются в такой температурной области, которая нами не исследовалась. Помимо этого весьма возможно, что дефекты и несовершенства кристалликов аэрозоля PbJ_2 играют немаловажную роль при искусственном дождевании. Несомненно, все эти вопросы требуют постановки специальных исследований, что выходит за рамки данной работы.

Авторы выражают благодарность Б. П. Берингу, В. В. Серпинскому, А. В. Киселеву за ценные замечания и интерес к этой работе и И. И. Ангелову за содействие в получении спектрально чистых адсорбентов.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы неравновесные изотермы сорбции паров воды в интервале температур от 20 до —20° на кристаллах йодистого свинца с удельной поверхностью ~0,2 $м^2/г$.

2. Во всем исследованном интервале давлений изотермы сорбции необратимы. Процесс сорбции паров воды на PbJ_2 сильно растянут во времени, особенно при положительных температурах: равновесие при 20° не наступает даже в течение 35 суток.

3. Проведенное исследование не привело к установлению связи между адсорбционным поведением йодистого свинца и свойством его частиц аэрозоля служить ядрами кристаллизации при искусственном засеве переохлажденных облаков.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
23.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Москвитин, М. М. Дубинин и А. И. Сарахов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2080.
2. E. Ballou, C. Ross, J. Phys. Chem. **57**, № 7, 653 (1953).
3. А. В. Киселев и И. В. Смирнова, Ж. физ. химии **23**, № 9, 1018 (1949).
4. J. Pearce, M. Rice, J. Phys. Chem. **33**, 692 (1929).
5. А. П. Баллод и А. В. Топчиев, Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», МГУ, М., 1957, стр. 148.
6. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, Докл. АН СССР **92**, 361 (1953).
7. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 1304.
8. R. Beebe, G. Kington, M. Polley, W. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 40 (1950).
9. J. VanVoorhis, R. Graig, F. Bartell, J. Phys. Chem. **61**, 1513 (1957).
10. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, ИЛ, М., 1948, стр. 724.
11. S. Birstein, J. Meteor. **12**, № 4, 324 (1955).
12. A. Coolidge, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 596 (1924).
13. J. Jones, R. Gortner, J. Phys. Chem. **36**, 387 (1932).
14. W. Patrick, W. Land, J. Phys. Chem. **38**, 1201 (1934).
15. W. Patrick, W. Kemper, J. Phys. Chem. **42**, 369 (1938).
16. Б. Н. Васильев, Б. П. Беринг, М. М. Дубинин и В. В. Серпинский, Докл. АН СССР **114**, № 1, 131 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

А. А. БАЛАНДИН, И. И. БРУСОВ и Б. Д. ПОЛКОВНИКОВ

КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ 2-ВИНИЛПИРИДИНА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Гидрирование этиленовой связи в винилпиридине ранее почти не изучалось. В некоторых работах [1, 2] гидрирование винилпиридина проводилось или с препаративной целью или использовалось как метод для доказательства его структуры. Исследований по кинетике гидрирования винилпиридина также не было проведено.

В работе Никитской и Рубцова [3] исследовалось гидрирование 4-(β, β-дикарбэтокси)винилпиридина в присутствии скелетного никелевого катализатора. Было установлено, что в зависимости от условий реакции образуются различные соединения, а именно: при 80—120° гидрируется только боковая двойная связь; при 20° наряду с гидрированием двойной связи имеет место образование 1,4-ди-(пиридил-4)-2,2,3,3-тетракарбэтоксибутана; при 140—160° в этиловом спирте, а также в метиловом спирте и диоксане гидрируется пиридиновое ядро и одновременно происходит декарбэтоксилирование и алкилирование по азоту.

В настоящей работе приводится экспериментальный материал по изучению кинетики гидрирования 2-винилпиридина на скелетном никелевом катализаторе в температурном интервале 5—40°. Кроме того, представляло интерес сравнить гидрирование 2-винилпиридина и стирола. Так как кинетика гидрирования стирола изучалась другими авторами достаточно подробно, то в настоящей работе мы ограничились лишь проведением нескольких опытов с целью изучения влияния концентрации стирола на скорость реакции в условиях, аналогичных гидрированию 2-винилпиридина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрирование проводилось в стеклянной термостатированной утке длиной 180 *мм* и диаметром 30 *мм* на быстроходной качалке с длиной хода 12,7 *см*. В опытах применялся свежеприготовленный 2-винилпиридин, полученный дегидратацией 2-(β-оксиэтил)пиридина. Продукт имел следующие константы, вполне отвечающие литературным данным: т. кип. 55° (15 *мм*); n_D^{20} 1,5500; d_4^{20} 0,9758. Катализатор готовился выщелачиванием 50%-ного Ni—Al сплава 20%-ным NaOH при 100° в течение 2 час. В каждом опыте применялась свежая порция катализатора (0,54 *г* в виде пасты). В качестве растворителя применялся свежеперегнанный 96%-ный этиловый спирт. Для гидрирования использовался электролитический водород, очищенный от кислорода.

Скелетный никелевый катализатор-паста отбирался специальной ложечкой и смывался из нее при помощи 10 *мл* спирта в промытый водородом сосуд для гидрирования или «утку». Спирт сливался и катализатор дважды промывался спиртом (по 10 *мл*). К катализатору, перенесенному в утку, добавлялось 10 *мл* спирта и производилось донасыщение его водородом в течение 20 мин. в тех же условиях (температура, скорость перемешивания), в каких проводилось гидрирование. Растворитель от-

фильтровывался и вносилась навеска 2-винилпиридина, растворенного в 10 *мл* 96%-ного этилового спирта. Все операции (внесение и промывка катализатора, сливание и фильтрование, внесение гидрируемого вещества и т. п.) проводились в атмосфере водорода.

По объему израсходованного водорода мы судили о полноте гидрирования взятой навески углеводорода, а по скорости поглощения водорода во времени — о скорости гидрирования и активности катализатора.

Таблица 1

Влияние интенсивности перемешивания на скорость гидрирования 2-винилпиридина (0,3386 *г*)

Номер опыта	Число качаний в 1 мин.	Средняя скорость до поглощения $^1/_2$ v_0 H_2 в *мл*/0,5 мин.	Полупериод реакции в мин.
1	230	5,6	3,4
2	360	6,5	2,8
3	500	8,1	2,2
4	650	7,9	2,2
5	900	8,0	2,1

Таблица 2

Влияние количества катализатора на скорость гидрирования 2-винилпиридина (0,5374 *г*)

Номер опыта	Вес катализатора в *г*	Средняя скорость до поглощения $^1/_2$ v_0 H_2 в *мл*/0,5 мин.	Полупериод реакции в мин.
6	0,54	9,9	3,2
7	1,05	18,2	1,7
8	1,55	25,1	1,2
9	2,00	32,4	0,9

Полученные результаты представлены в виде кинетических кривых: скорость реакции $\left(\frac{\Delta v_0}{\Delta t}\right)$ — суммарный объем поглощенного водорода $\left(\frac{\Sigma \Delta v_0}{2}\right)$. Объемы поглощенного водорода на кривых и в таблицах приведены к нормальным условиям.

Результаты измерений. Вначале изучались условия, в которых обеспечивается протекание реакций в кинетической области. Полученные результаты (табл. 1) показывают, что с увеличением интенсивности перемешивания от 230 до 500 качаний в 1 мин. скорость гидрирования 2-винилпиридина в этиловом спирте растет. Начиная с 500 качаний в 1 мин., скорость поглощения водорода остается практически постоянной. Последнее характеризует переход в кинетическую область [4]. Все последующие опыты проводились в условиях интенсивного перемешивания (900 качаний в 1 мин.).

В табл. 2 приведены данные о влиянии количества катализатора на скорость гидрирования 2-винилпиридина. Из табл. 2 видно, что скорость реакции при постоянной интенсивности перемешивания возрастает прямо пропорционально увеличению количества катализатора. Такая зависимость скорости реакции от количества катализатора характерна для кинетической области.

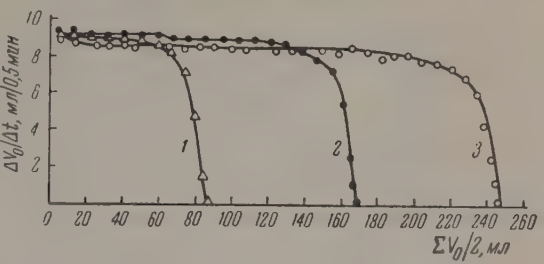
Таблица 3

Влияние концентрации 2-винилпиридина на скорость реакции

Номер опыта	Вес 2-винилпиридина в *г*	Средняя скорость до поглощения $^1/_2$ v_0 H_2 в *мл*/0,5 мин.	Полупериод реакции в мин.
10	0,3987	9,0	2,3
11	0,7976	9,0	4,4
12	1,1949	8,6	7,2

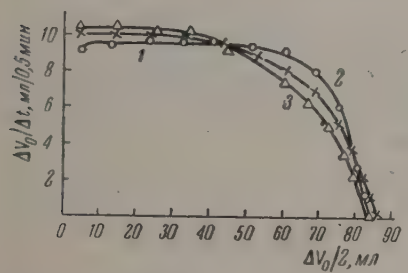
Далее нами изучался порядок реакции гидрирования 2-винилпиридина. Полученные результаты приведены в табл. 3. На фиг. 1 изображены кривые, отображающие результаты этих опытов. Из кривых *1—3* видно, что реакция гидрирования 2-винилпиридина протекает по нулевому порядку по гидрируемому соединению. Скорость гидрирования остается постоянной до поглощения 50% теоретически необходимого количества водорода. Наблюдаемый нулевой порядок реакции подтверждается также в опытах по гидрированию 2-винилпиридина при различных концентрациях его

(фиг. 1, кривые *1—3*). Так, при изменении концентрации винилпиридина в 3 раза скорость реакции не изменялась (табл. 3, ср. опыты 10 и 12), а полупериод реакции соответственно возрастал в 3 раза. При повторном гидрировании новой навески 2-винилпиридина на одной и той же порции катализатора скорость реакции сохранялась почти постоянной (фиг. 2, кривая *1—2*). Таким образом, катализатор в процессе реакции не дезактивируется. Продукты реакции также не оказывают тормозящего действия на скорость реакции. Так, после добавления к взятой навеске 2-винилпиридина в 10 *мл* 96%-ного этилового спирта 2 *мл* 2-этилпиридина скорость реакции не изменилась (фиг. 2, кривая *3*), причем поглощено теоретическое количество водорода.

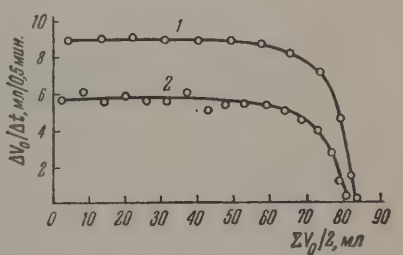


Фиг. 1. Влияние концентрации 2-винилпиридина на скорость реакции:
1 — 0,3987 *г*; *2* — 0,7976 *г*; *3* — 1,1949 *г*

Ранее было показано [5], что обработка скелетного никелевого катализатора пиридином резко снижает его активность при гидрировании тройной связи в толане и сопряженной двойной связи — в циклопентадиене. Гидрирование изолированной связи — C=C — при этом не происходит. Отсутствие эффекта самоотравления при гидрировании 2-винилпиридина на том же катализаторе очень интересно и его можно попытаться объяснить следующим образом. Олефиновая связь в такой системе обладает повышенной реакционной способностью. Молекула адсорбируется на поверх-



Фиг. 2. Влияние продуктов реакции на скорость гидрирования 2-винилпиридина:
1 — без добавления продуктов; *2* — при повторном гидрировании; *3* — с добавлением 2 *мл* 2-этилпиридина



Фиг. 3. Влияние растворителя на гидрирование 2-винилпиридина:
1 — в 96%-ном C_2H_5OH; *2* — в C_6H_6

ности катализатора, по-видимому, в основном ориентируясь к катализатору своей двойной связью. Это подтверждается и ранее опубликованными результатами по гидрированию стирола [6], а также опытами, проведенными в нашей лаборатории по совместному гидрированию 2-винилпиридина или коричного альдегида в смеси с циклопентадиеном. При этом как коричный альдегид, так и 2-винилпиридин гидрируются одновременно с сопряженной двойной связью циклопентадиена.

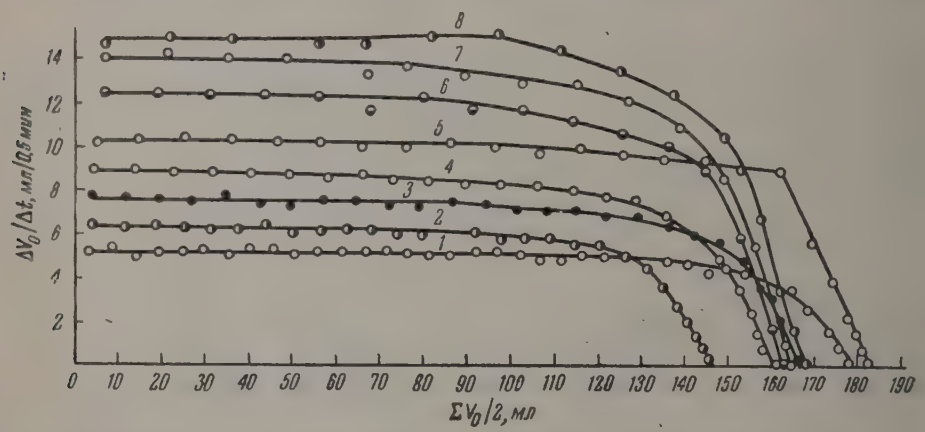
При изучении гидрирования 2-винилпиридина в бензоле нулевой порядок реакции сохраняется (фиг. 3, кривая *2*). Однако скорость реакции при этом в 1,6 раза меньше, чем в 96%-ном этиловом спирте. В этих опытах катализатор после промывки спиртом дополнительно промывался бензолом (3 раза по 10 *мл*), после чего донасыщался водородом в 10 *мл* бензола.

Таблица 4

Гидрирование 2-винилпиридина при различных температурах

Номер опыта	Вес вещества в *г*	Расход водорода в *мл*		Температура опыта		Скорость поглощения водорода в *мл*/0,5 мин.	lg *K*
		теорет.	фактич.	в °С	$\frac{1}{T}\cdot 10^{-3}$		
13	0,8364	178,4	180,3	5,4	359,0	5,2	0,7160
14	0,7974	170,2	168,5	10	353,1	6,2	0,7924
15	0,7974	170,2	166,2	15	346,9	7,5	0,8751
16	0,7976	170,2	162,6	20	341,0	8,8	0,9445
17	0,8364	178,4	181,4	25	335,4	10,2	1,0086
18	0,7976	170,2	166,9	30	329,9	12,2	1,0864
19	0,7976	170,2	165,8	35	324,4	13,9	1,1430
20	0,7976	170,2	168,0	40	319,2	14,8	1,1703

В последующих опытах определялся температурный коэффициент реакции. Кинетические кривые и результаты этих опытов представлены на фиг. 4 и в табл. 4. Как видно, с повышением температуры от 5 до



Фиг. 4. Кинетические кривые гидрирования 2-винилпиридина при различных температурах опыта:

1 — 5,4°; *2* — 10°; *3* — 15°; *4* — 20°; *5* — 25°; *6* — 30°; *7* — 35°; *8* — 40°

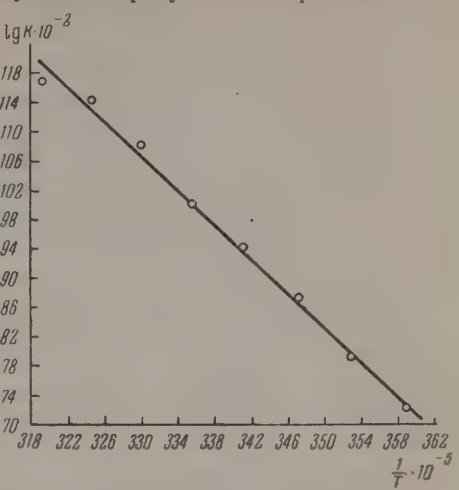
40° скорость гидрирования увеличивается примерно в 3 раза, а нулевой порядок реакции по гидрируемому соединению сохраняется. Так как процесс протекает по нулевому порядку, то константой скорости реакции может служить скорость поглощения водорода. Вычисленная по этим данным (фиг. 5) истинная энергия активации в интервале температур —40° равна 5,6 *ккал/М*.

Таблица 5

Гидрирование стирола

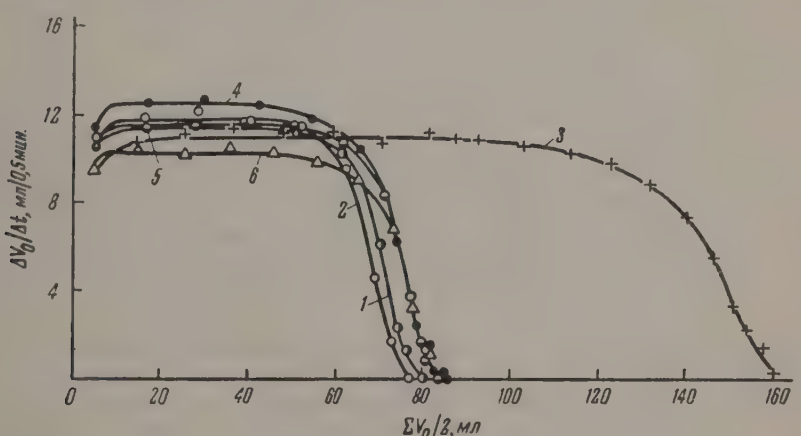
Номер опыта	Вес стирола в *г*	Средняя скорость до поглощения $^1/_2 v_0$ H_2 в *мл*/0,5 мин.	Полупериод реакции в мин.	Номер опыта	Вес стирола в *г*	Средняя скорость до поглощения $^1/_2 v_0$ H_2 в *мл*/0,5 мин.	Полупериод реакции в мин.
21	0,3875	11,4	3,3	24	0,4135	12,5	3,2
22	0,3875	11,65	3,2	25	0,4135	11,4	3,4
23	0,7750	11,1	7,1	26	0,4135	10,4	4,0

Для гидрирования стирола в 96%-ном этиловом спирте в аналогичных условиях (температура 25°, количество Ni 0,54 *г* в виде пасты) бралось эквимолекулярное количество стирола. Скорость перемешивания составляла 900 качаний в 1 мин. Полученные результаты приведены в табл. 5 и на фиг. 6. Из фиг. 6 видно, что гидрирование стирола также протекает по нулевому порядку, что находится в согласии с литературными данными [7]. Скорость реакции остается постоянной до поглощения почти 60% теоретически необходимого количества водорода. При повторном гидрировании новой удвоенной навески стирола на той же порции катализатора скорость реакции почти не изменилась (фиг. 6, кривые 1—3.



Фиг. 5. Зависимость логарифма константы скорости от температуры

Из сопоставления данных табл. 3 с табл. 5 и фиг. 1—2 с фиг. 6 видно, что скорость гидрирования 2-винилпиридина (9,0 *мл*/0,5 мин.) и стирола (11,5 *мл*/0,5 мин.) близки между собой, хотя вторая и немного больше.



Фиг. 6. Гидрирование стирола:

1 — 0,3875 *г* (опыт 21); *2* — 0,3875 *г* (опыт 22); *3* — 0,7750 *г* (опыт 23); *4* — 0,4135 *г* (опыт 24); *5* — 0,4135 *г* (опыт 25); *6* — 0,4135 *г* (опыт 26 на другом образце катализатора)

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась кинетика гидрирования 2-винилпиридина в присутствии скелетного никелевого катализатора в интервале температур 5—40° и нормальном давлении.

2. Гидрирование 2-винилпиридина в 96%-ном этиловом спирте протекает с большой скоростью; в растворе бензола скорость реакции примерно в 1,6 раза ниже. С повышением температуры от 5 до 40° скорость реакции увеличивается приблизительно в 3 раза. Реакция в указанном температурном интервале протекает по нулевому порядку. Истинная энергия активации равна 5,6 *ккал/М*.

3. Гидрирование стирола в аналогичных условиях также протекает по нулевому порядку, как и гидрирование 2-винилпиридина. Замещение в этилене одного из водородов на α-пиридильный радикал оказывает на скорость гидрирования над скелетным никелем почти такое же действие, как и замещение на фенильный радикал.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. C. Gregg, D. Craig, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3138 (1948).
2. J. Michalski, K. Studniarski, Chem. Techn., № 2, 96 (1957).
3. Е. С. Никитская и М. В. Рубцов, Ж. общ. химии **26**, 3119 (1956).
4. С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Теоретические основы гидрирования жиров, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.
5. Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1502.
6. Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1312.
7. С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Ж. физ. химии **19**, 239 (1945).

Поправка

На фиг. 1, 2, 3, 4 и 6 по оси абсцисс следует читать:

$\Sigma \Delta v l_0/2$, *мл*

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, А. А. БАЛАНДИН, Н. В. БОРУНОВА и *А. Е. АГРОНОМОВ*

О СВЯЗИ МЕЖДУ МАКРОСТРУКТУРОЙ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ И АКТИВНОСТЬЮ НИКЕЛЬ-ГЛИНОЗЕМНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ

Зависимость активности и стабильности катализаторов от количества нанесенного никеля была предметом ряда исследований. Шуйкин с сотрудниками нашли, что нанесенные никель-глиноземные катализаторы, содержавшие 20 и 30% никеля, были одинаково активны в реакции дегидрирования циклогексана [1]. Катализаторы, полученные нанесением 2 и 4% никеля на березовый уголь, были мало активны и мало стабильны при дегидрировании циклогексана [2]. Аналогичная картина наблюдалась Новиковым с сотрудниками на катализаторах, получаемых разложением формиата никеля, нанесенного на активированный уголь или на окись алюминия [3]. Однако возможное влияние макроструктуры носителя в этих работах не изучалось.

Ранее [4] нами было установлено, что активность нанесенных никель-глиноземных катализаторов в реакции дегидрирования циклогексана определяется главным образом характером пористости носителя — окиси алюминия, а не величиной его удельной поверхности. Катализаторы на широкопористой окиси алюминия обладали высокой активностью и стабильностью, а на тонкопористой — были малоактивны независимо от величины ее удельной поверхности. Откладываясь в порах носителя, никель заполняет их и делает менее доступными. Поэтому следовало ожидать, что активность и стабильность никель-глиноземных катализаторов с различным содержанием никеля также будет зависеть от характера макроструктуры носителя. С целью выяснения этой зависимости были приготовлены никель-глиноземные катализаторы на трех различных образцах окиси алюминия:

Широкопористые образцы 1 и 2 были получены прокаливанием при 500° продажной гидроокиси алюминия, обработанной парами воды в различных условиях [5]. Тонкопористый образец 3 был приготовлен осаждением аммиаком из раствора азотнокислого алюминия при 20°. Величина удельной поверхности катализаторов определялась на высоковакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена [6]. Были получены изотермы адсорбции бензола при 0°. Величина поверхности вычислялась по БЭТ [7], причем принималось, что молекула бензола занимает площадку в 46,5 Å [8].

Все образцы окиси алюминия предварительно прокаливались при 500° в течение 4 час., затем пропитывались 0,5 *М* раствором азотнокислого никеля при медленном упаривании, прокаливались в течение 4 час. при 400° с целью разложения нитрата и формовались в зерна размером 4×2 *мм*. Таким образом, на каждом из трех образцов окиси алюминия были приготовлены катализаторы, содержавшие 2, 5, 10, 30, 50 вес. % никеля. Восстановление проводилось при 350° электролитическим водородом, тщательно очищенным от кислорода, влаги и других примесей. Активность катализатора характеризовалась степенью дегидрирования циклогексана, определявшейся рефрактометрически [9]. Реакция дегид-

рирования проводилась в струе водорода при 300° и объемной скорости 0,3 $час^{-1}$. Состав выделявшихся газов определялся при помощи аппарата ВТИ.

В таблице приведены данные об изменении характера макроструктуры образцов после нанесения на них никеля. Образец 1 окиси алюминия обладал наиболее широкими порами, диапазон радиусов пор — от 20 до 100 Å. Максимум распределения пор по радиусам соответствовал 65 Å. При нанесении 5% никеля максимум распределения пор по радиу-

Таблица

Номер опыта	Номер образца окиси алюминия	Содержание никеля в вес. %	Длительность восстановления водородом в часах	Величина удельной поверхности в $м^2/г$	Диапазон размеров пор в Å	Максимум распределения объемов пор по радиусам в Å	Общее количество бензола, сорбированного при насыщении, в $мМ/г$	Степень дегидрирования циклогексана в % от теорет.
—	1	—	—	190	20—100	65	5,1	—
1	—	5	25	175	20—100	56	4,6	59,4
2		10	25	175	20—100	52	4,3	89,0
—	2	—	—	240	25—110	45	4,8	—
3		2	25	—	—	—	—	44,0
4		5	25	—	—	—	—	80,0
5		10	10	—	—	—	—	89,2
6		30	10	150	25—100	45	3,3	87,2
7		50	15	150	25—100	45	2,9	62,4
—	3	—	—	370	15—40	28	4,7	—
8		2	20	385	14—40	22	4,0	2,4
9		5	20	370	14—40	22	3,7	48,4
10		10	20	350	14—35	20	3,2	53,4
11		30	20	270	10—27	18	2,4	—

сам смещается в сторну уменьшения (56 Å), вероятно, вследствие покрытия никелем внутренней поверхности пор. Степень дегидрирования циклогексана на этом катализаторе 59,4% (опыт 1). Следует думать, что при нанесении 10% никеля степень покрытия поверхности возрастает. Наблюдается дальнейшее смещение максимума распределения пор по радиусам в сторону более узких пор. Уменьшается также суммарный объем пор, характеризуемый количеством бензола, адсорбированного при насыщении. Активность этого катализатора выше: степень дегидрирования циклогексана 89% (опыт 2). Более подробно исследуемая зависимость выяснялась на катализаторах, полученных нанесением различных количеств никеля на образец окиси алюминия 2. Образец 2 имел диапазон пор от 25 до 110 Å, удельная поверхность его 240 $м^2/г$, максимум распределения пор по радиусам 45 Å.

Из таблицы видно, что при увеличении количества никеля с 2 до 5% активность катализатора возрастает: степень дегидрирования циклогексана увеличилась с 44 до 80,0% (опыты 3 и 4). Увеличение количества никеля до 10% сравнительно мало сказывается на активности катализатора: степень дегидрирования циклогексана 89,2% (опыт 5). Как было показано нами ранее, активность этого катализатора в течение 600 час. прерывной работы оставалась практически постоянной [4]. При увеличении количества никеля до 30% активность катализатора не возросла: степень дегидрирования циклогексана 87,2%. При дальнейшем увеличении количества никеля до 50% активность катализатора снизилась: степень дегидрирования циклогексана составила 62,4% (опыт 7). Следует отметить, что и этот катализатор был стабилен: в течение 75 час. работы его активность оставалась постоянной.

Из полученных адсорбционных данных видно, что катализаторы, содержавшие 30 и 50% никеля, сильно различавшиеся по активности, не отличались по величине удельной поверхности и характеру распределения пор по радиусам, но имели различный общий объем пор, определен-

ный по количеству бензола, адсорбированного при насыщении. Возможно, что различная активность этих катализаторов объясняется не различием в характере их макроструктуры, а изменением размеров микрокристаллов никеля и протеканием подобных процессов на катализаторе, содержавшем 50% никеля.

По опытным данным максимальная активность катализатора на двух широкопористых образцах носителя достигалась при наличии 5—10% Ni. По-видимому, уже этого количества никеля достаточно, чтобы вся доступная для циклогексана поверхность этих носителей заполнилась.

Представляло интерес проследить, как изменяется активность катализаторов на тонкопористой окиси алюминия в зависимости от количества нанесенного никеля. Тонкопористая окись алюминия 3 обладала наиболее развитой поверхностью в 370 $м^2/г$, диапазон радиусов пор — от 15 до 40 Å, максимум распределения пор по радиусам 28 Å. Как видно из таблицы, при увеличении количества никеля в катализаторе с 2 до 30% величина его удельной поверхности, максимум распределения пор по радиусам и объем адсорбированного бензола сдвигаются в сторону уменьшения. Полученные данные показали, что катализатор с 2% никеля неактивен (опыт 8). Катализаторы, содержавшие 5 и 10% никеля, полученные восстановлением водородом в течение 10—20 час. при 350°, были близки между собой по активности: степень дегидрирования циклогексана ~50% (опыты 9 и 10). Активность катализатора, содержавшего 30% никеля, была нестабильна. Кроме того, на этом катализаторе наблюдался сильный крекинг. Поэтому катализата образовывалось мало, а в газообразных продуктах было определено ~35% предельных углеводородов. Появление крекирующих свойств у катализатора с 30% никеля на тонкопористой окиси алюминия позволяет думать, что в этом случае получался катализатор, аналогичный никелевой черни.

ВЫВОДЫ

Свойства никель-глиноземных катализаторов с различным содержанием никеля зависят от характера макроструктуры окиси алюминия. Катализаторы на широкопористой окиси алюминия с 5 и 10% никеля обладают высокой и практически одинаковой активностью. Активность катализатора с 50% никеля значительно ниже. Катализаторы на тонкопористой окиси алюминия с 5, 10 и 30% никеля мало активны и нестабильны.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР,
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 43.
2. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и И. Д. Рождественская, Докл. АН СССР **72**, 911 (1950).
3. С. С. Новиков, А. М. Рубинштейн, Н. И. Шуйкин и З. Я. Лапшина, Учен. зам. МГУ, вып. 151, 255 (1951).
4. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Н. В. Борунова и А. Е. Агрономов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 923.
5. Н. В. Борунова, А. А. Баландин и Л. Х. Фрейдлин, Изв. АН СССР, Ж. общ. химии **29**, 1409 (1959).
6. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Н. В. Борунова и А. Е. Агрономов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 913.
7. S. Brunauer, P. Emmett, A. Teller, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1723 (1940); **60**, 309 (1938).
8. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, Докл. АН СССР **92**, 361 (1953).
9. Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, Ж. русск. хим. об-ва **58**, 1309 (1926).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

Г. СТЕГНЕР, А. А. БАЛАНДИН и А. П. РУДЕНКО

ВЛИЯНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА СКОРОСТЬ УГЛЕОБРАЗОВАНИЯ

В предыдущей нашей работе [1] сообщалось о механизме углеобразования при разложении этилового спирта на катализаторе медь — силикагель. Согласно этой работе, углеобразование, сопровождающее процесс разложения этилового спирта на катализаторе, представляет собой поликонденсацию продуктов разложения спирта и самого спирта, причем возможны два механизма углеобразования: низкотемпературный (до 600°) и высокотемпературный (выше 600°). В обоих механизмах многократно повторяются циклы реакций, приводящие к одним и тем же все более и более высокомолекулярным продуктам уплотнения полициклического строения (смолам и карбоидам). По низкотемпературному механизму поликонденсируются предварительно получающийся из спирта ацетальдегид; по высокотемпературному механизму — непосредственно сам исходный спирт. В первом случае циклы реакций образуются двумя реакциями: конденсацией и дегидратацией; во втором случае — тремя реакциями: конденсацией, дегидратацией и дегидрогенизацией; в обоих случаях через определенное число циклов происходит дополнительная реакция циклизации.

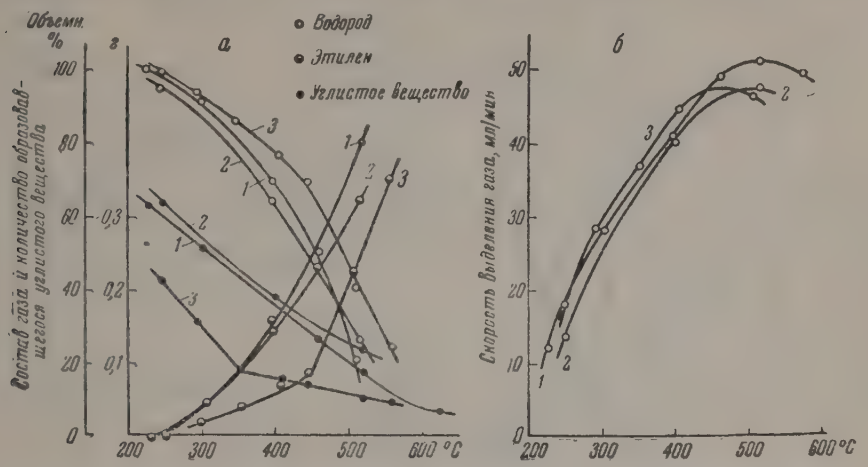
Таким образом, в процессе углеобразования происходит многократное чередование простейших реакций нескольких типов. Все реакции одного типа, например реакции дегидрогенизации или реакции дегидратации, могут быть объединены в отдельные стадии поликонденсации, реальное существование которых может быть доказано экспериментально, путем создания условий избирательного воздействия на эти стадии. Представляло интерес проверить экспериментально существование различных стадий поликонденсации в процессе углеобразования, а вместе с этим еще раз показать справедливость предложенной трактовки механизма. Область исследования целесообразно было ограничить условиями осуществления низкотемпературного механизма углеобразования с предварительной стадией каталитической дегидрогенизации спирта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводилось по точно такой же методике, как и в предыдущей нашей работе [1], т. е. в установке для гетерогенно-каталитических исследований в проточной системе с вставным реактором, позволяющим учитывать количество образующегося угля непосредственным взвешиванием, описанной в [2—4]. В реактор помещалось 10 *мл* (7,6 *г*) такого же катализатора — медь на силикагеле с 0,0002 *г* меди в 1 *г*, который применялся в предыдущей работе [1]. Объемная скорость подачи реагирующего вещества 0,7 $час^{-1}$. В опытах применялся абсолютированный перегонкой над окисью кальция этиловый спирт [т. кип. 78° (758 *мм*); d_{20}^{20} 0,7914, n_D^{20} 1,3620], а также смеси спирта с ацетальдегидом [т. кип. 21° (760 *мм*)], с дистиллированной водой, с водородом и этиленом. Опыты длились по одному часу. Для каждого опыта бралась све-

жая порция катализатора, кроме специальных серий, проводившихся на катализаторах, обугленных в предыдущих опытах в аналогичных условиях. Опыты проводились в температурном интервале 200—600° при атмосферном давлении.

Одной из возможностей специфического воздействия на отдельные стадии углеобразования, например на реакции дегидрогенизации или дегидратации, является употребление смесей спирта с ацетальдегидом,



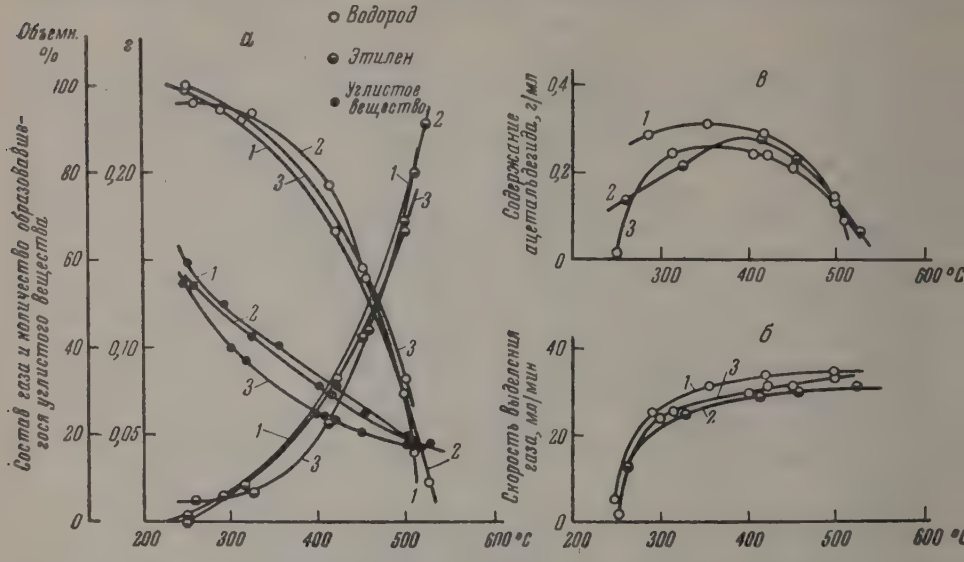
Фиг. 1. Разложение чистого этилового спирта и его смесей с 38,5 мол.% ацетальдегида и с 50 мол.% воды на катализаторе медь — силикагель:

а — состав продуктов реакции; *б* — скорость выделения контактных газов; *1* — опыты с чистым спиртом; *2* — опыты со спирто-альдегидной смесью; *3* — опыты со спирто-водной смесью

водой, водородом и этиленом, являющимися продуктами рассматриваемых реакций и способными оказать влияние на их скорость. Опыты, проведенные с чистым этиловым спиртом и со смесями спирта с 38,5 мол.% ацетальдегида и 50 мол.% воды, показывают (фиг. 1), что введение альдегида в смесь увеличивает скорость углеобразования, а введение воды — уменьшает. Применение более бедных альдегидом и водой смесей приводило к таким же по характеру, но меньшим по величине эффектам. Увеличение скорости углеобразования при введении дополнительного количества ацетальдегида вполне понятно, принимая во внимание, что в рассматриваемом случае имеет место механизм низкотемпературного углеобразования, в котором первой стадией является образование ацетальдегида. Введение 38,5 мол. % ацетальдегида в реагирующее вещество, как следует из фиг. 1, относительно мало понижает скорость дегидрогенизации и дегидратации спирта. Данные по составу газа (фиг. 1,*а*) могут сравниваться как скорости соответствующих реакций, так как скорости выделения газа во всех рассматриваемых случаях практически одинаковы (см. фиг. 1,*б*). Введение в реагирующее вещество 50 мол. % воды, как следует из той же фиг. 1, заметно повышает скорость дегидрогенизации и очень сильно (в 2 раза) понижает скорость дегидратации. В этом случае получается больше альдегида, чем даже в опытах с чистым спиртом, и, несмотря на это, скорость углеобразования сильно понижается.

Такое кажущееся противоречие на самом деле объясняется тем, что сильное торможение реакций дегидратации сказывается не только на торможении дегидратации спирта, но и на торможении реакций дегидратации в циклах последовательных превращений, приводящих к углистому веществу, что понижает скорость углеобразования сильнее, чем она может повыситься за счет увеличения концентрации альдегида. Следо-

вательно, в рассматриваемом процессе имеют значение не только факторы, ускоряющие или замедляющие процесс предварительной дегидрогенизации спирта, но и факторы, действующие на скорость реакций дегидратации, которые, согласно принятому нами механизму, являются одной из стадий процесса углеобразования. При этом если реакции дегидратации становятся среди реакций каждого цикла наиболее затруднительными, то их скорость лимитирует скорость углеобразования. В та-



Фиг. 2. Разложение чистого этилового спирта и его смесей с 17,4 мол.% водорода и с 19,5 мол.% этилена на катализаторе медь — силикагель:

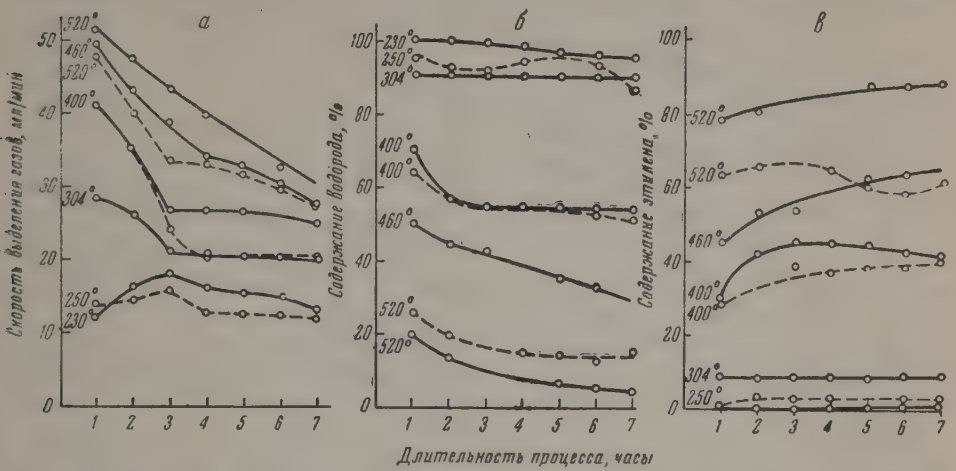
а — состав продуктов реакции; *б* — скорость выделения контактных газов; *в* — содержание ацетальдегида в катализате; *1* — опыты с чистым спиртом; *2* — опыты со спирто-водородной смесью; *3* — опыты со спирто-этиленовой смесью. В отличие от всех остальных опытов данной работы в этой серии опытов бралось 5 *мл* катализатора с прежней скоростью пропускания реагирующего вещества, т. е. объемная скорость — 1,4 час$^{-1}$

ком случае, всякое изменение скорости дегидратации непосредственно отражается на скорости углеобразования, в то время как изменения скорости другой реакции — дегидрогенизации, не являющейся в данных условиях лимитирующей, не отражаются.

Сам факт увеличения скорости дегидрогенизации в случае работы с водным спиртом отмечался неоднократно разными исследователями [5—8], работавшими, правда, с более бедными водой смесями, чем в рассмотренном нами случае, и истолковывался различным образом. Не останавливаясь на обсуждении этого вопроса, представляющего специальный интерес, отметим только, что увеличение скорости дегидрогенизации при одновременном уменьшении скорости углеобразования в случае применения спирто-водных смесей дает возможность практически интенсифицировать процесс получения альдегида из спирта в направлении увеличения скорости образования целевого продукта, уменьшения потерь исходного спирта на дегидратацию и углеобразование и увеличения продолжительности службы катализатора без регенерации.

Опыты, проведенные со смесями спирта с 17,4 мол.% водорода и 19,5 мол.% этилена, показывают уменьшение скорости углеобразования по сравнению с опытами с чистым спиртом (фиг. 2,*а*). В случае спирто-водородной смеси понижение скорости углеобразования незначительное. В случае же спирто-этиленовой смеси наблюдается понижение скорости углеобразования на 20—25%. Следовательно, и в этом случае торможение реакций дегидратации более эффективно сказывается на уменьше-

нии скорости углеобразования, чем торможение реакций дегидрогенизации. Как следует из фиг. 2,*а, б, в*, такое различие получается потому, что в условиях каталитической дегидрогенизации спирта, когда реакции дегидратации выражены слабо и сильно развиты реакции дегидрогенизации, тормозящее действие этилена распространяется в основном на реакции дегидратации, являющиеся стадиями углеобразования и лимитирующие его, в то время как тормозящее действие водорода распро-



Фиг. 3. Изменение скорости дегидрогенизации и дегидратации во времени при разложении чистого этилового спирта и спирто-альдегидной смеси (38,5 мол.%) на катализаторе медь — силикагель:

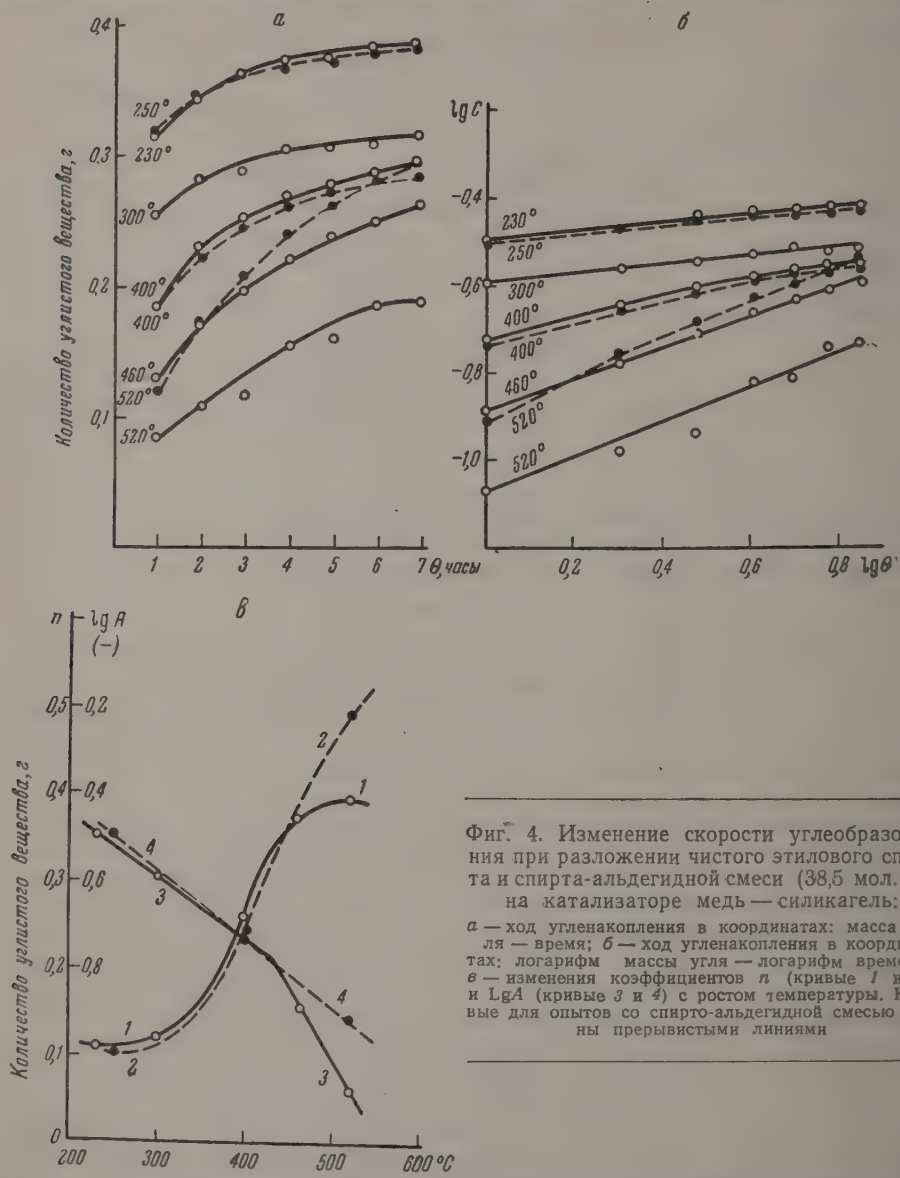
а — скорость выделения контактных газов; *б* — содержание водорода в контактных газах; *в* — содержание этилена в контактных газах. Кривые для опытов со спирто-альдегидной смесью даны прерывистыми линиями

страняется на реакцию дегидрогенизации спирта в ацетальдегид, которая хотя и поставляет исходный материал для углеобразования, но не лимитирует его, так как концентрация ацетальдегида в сфере реакции в этом случае остается достаточно высокой. Отмечаемое тормозящее действие водорода и этилена исчезает при температуре 500° (см. фиг. 2,*а* и *в*).

Необходимым условием осуществления низкотемпературного механизма углеобразования является предварительная каталитическая дегидрогенизация спирта в ацетальдегид, т. е. катализатор в нем играет особенно активную роль. Поэтому интересно рассмотреть влияние увеличивающейся обугленности катализатора, а следовательно, влияние экранирования его активных центров углистым веществом, на скорость дегидрогенизации и углеобразования. На фиг. 3 сопоставлены результаты 7-часовых опытов с чистым спиртом и спирто-альдегидной смесью (38,5 мол.% ацетальдегида) на катализаторе медь — силикагель через каждый час.

Как следует из фиг. 3,*а*, кривые изменения скорости выделения газа, т. е. суммарная интенсивность реакций дегидрогенизации и дегидратации, как в случае опытов с чистым спиртом, так и в случае опытов со спирто-альдегидной смесью, претерпевают излом на 3—4 часу работы катализатора. Сопоставляя этот факт с распределением общей интенсивности реакций по скоростям дегидрогенизации и дегидратации в отдельности, о чем с достаточной точностью можно судить по содержанию водорода и этилена в контактном газе (см. фиг. 3,*б* и *в*), можно следующим образом охарактеризовать изменение скоростей реакций от продолжительности работы катализатора без регенерации. При температуре 250° в первые 3 часа работы происходит увеличение скорости дегидро-

генизации в 1,5 раза, а в последующие 4 часа — уменьшение. При температуре 300—400° в первые 3 часа происходит уменьшение скорости дегидрогенизации в 1,5 раза, а затем установившаяся скорость не изменяется в остальные 4 часа. При температурах 460—520° происходит уменьшение скорости дегидрогенизации в 2 раза в течение всех 7 час. работы с более или менее ясно выраженным изломом кривых на 3—4 часу. Аналогичное изменение скорости дегидратации не имеет места в



Фиг. 4. Изменение скорости углеобразования при разложении чистого этилового спирта и спирта-альдегидной смеси (38,5 мол. %) на катализаторе медь — силикагель:

а — ход угленакопления в координатах: масса угля — время; *б* — ход угленакопления в координатах: логарифм массы угля — логарифм времени; *в* — изменения коэффициентов *n* (кривые *1* и *2*) и Lg*A* (кривые *3* и *4*) с ростом температуры. Кривые для опытов со спирто-альдегидной смесью даны прерывистыми линиями

изученном интервале температур. Скорость дегидратации в течение всего времени работы катализатора имела какую-то определенную величину, присущую данной температуре.

Итак, углеотложение на поверхности катализатора при 250° в первые 3—4 часа работы приводит к повышению активности катализатора для дегидрогенизации; последующее углеотложение понижает активность этого обугленного катализатора снова приблизительно до исходной вели-

чины. При температуре 300—400° углеотложение понижает исходную активность катализатора для дегидрогенизации приблизительно в 1,5 раза, а затем, в течение последующих 4 час., активность остается постоянной. При температуре выше 400° происходит постепенное понижение каталитической активности для дегидрогенизации в течение всех 7 час. работы. В последнем случае проявляется, по-видимому, настоящее экранирование активных центров катализатора углем. Эти наблюдения подтверждают результаты проводившихся ранее работ, в которых отмечалось образование «углистых дендритов» [9—11].

Как следует из фиг. 4,*а* и *б*, кривые накопления угля для опытов с чистым спиртом и спирто-альдегидной смесью при 230—400° почти полностью повторяют друг друга, в то время как при 520° кривая для спирто-альдегидной смеси идет существенно выше, и разница между ними увеличивается с ростом длительности процесса.

На фиг. 4,*б* кривые угленакопления изображены в координатах: $\lg C$; $\lg \Theta$, в которых они спрямляются, подчиняясь уравнению

$$\lg C = \lg A + n \lg \Theta,$$

где C — количество углистого вещества, накопившееся за время Θ; Θ — продолжительность опытов в часах; n и A — коэффициенты, зависящие от температуры; A — количество углистого вещества, образующееся за первый час работы.

Значения коэффициентов n и $\lg A$ в зависимости от температуры приведены на фиг. 4,*в*. Как следует из фиг. 4,*в*, их значения для опытов с чистым спиртом и смесью спирта с 38,5 мол.% ацетальдегида практически одинаковы вплоть до температуры 430°, выше которой они значительно расходятся. Из этого можно заключить, что граница указанных выше отличий в ходе кривых угленакопления для опытов с чистым спиртом и спирто-альдегидной смесью может быть определена точно температурой 430°. Ниже этой температуры не наблюдаются различия в скоростях углеобразования при использовании чистого спирта и спирто-альдегидной смеси. Выше этой температуры имеют место отличия и тем большие, чем выше температура.

Наблюдаемые явления, очевидно, объясняются тем, что с уменьшением скорости дегидрогенизации спирта, при повышении температуры, предварительная дегидрогенизация спирта в ацетальдегид становится все более лимитирующей стадией процесса углеобразования. При температурах ниже 430° степень превращения спирта в альдегид больше 38,5%, поэтому при таких температурах не наблюдается влияние введенного в смеси со спиртом альдегида на скорость углеобразования. При температурах выше 430°, наоборот, степень превращения спирта в альдегид ниже 38,5%, поэтому наблюдается все более повышающееся с ростом температуры влияние введенного в смеси альдегида на скорость углеобразования.

Таким образом, имеет место влияние торможения реакции дегидрогенизации на скорость углеобразования. В предыдущих примерах со спирто-водной и спирто-этиленовой смесями был рассмотрен случай влияния торможения реакций дегидратации на скорость углеобразования. Это подтверждает справедливость предложенного в предыдущей работе [1] механизма низкотемпературного углеобразования при разложении этилового спирта на катализаторе и вместе с тем доказывает реальность существования отдельных, составляющих этот процесс, элементарных стадий. Что касается других элементарных стадий процесса углеобразования, реакций конденсации и циклизации, то они, по-видимому, также в некоторых условиях могут стать лимитирующими стадиями углеобразования, и ускорение или замедление их будет также вызывать ускорение или замедление процесса углеобразования.

ВЫВОДЫ

1. Существуют отдельные стадии процесса углеобразования при каталитическом разложении этилового спирта (дегидрогенизация и дегидратация), замедление или ускорение которых вызывает уменьшение или увеличение скорости углеобразования.

2. Влияние отдельных стадий на весь процесс углеобразования наблюдается лишь в тех условиях, когда реакции этих стадий затрудняются и становятся лимитирующими.

3. Полученный материал подтверждает представление о механизме углеобразования при разложении этилового спирта, как о многостадийной поликонденсации продуктов реакции, и представления о низкотемпературном механизме, как о процессе, идущем через предварительную дегидрогенизацию спирта.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Стегнер, А. А. Баландин и А. П. Руденко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1896.
2. А. П. Руденко, Кандидатская диссертация, М., 1953.
3. А. П. Руденко и Т. А. Словохотова, Заводск. лаборатория **21**, [1], 121 (1955).
4. А. П. Руденко, Система косвенного регулирования температуры в электрических печах. Изд. ВИНИТИ, М., 1958, № П—58—102/11.
5. И. Г. Лакомкин, О. С. Урбанская и Е. Д. Ольшевская, Ж. прикл. химии **5**, 581 (1932).
6. S. Goldschmidt, P. Askenasy, H. Grimm, Ber. **67**, 202 (1934).
7. А. Х. Борк и М. И. Дарыкина, Ж. физ. химии **9**, 3, 329 (1937).
8. А. Х. Борк, Докторская диссертация, М., 1940.
9. А. А. Баландин и Н. З. Котелков, Ж. прикл. химии **15**, № 3, 139 (1942).
10. А. А. Баландин и В. В. Патрикеев, Докл. АН СССР, **34**, 96 (1942).
11. Н. З. Котелков, Ж. прикл. химии **27**, 1019 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

А. М. РУБИНШТЕЙН, К. И. СЛОВЕЦКАЯ, В. М. АКИМОВ, Н. А. ПРИБЫТКОВА и Л. Д. КРЕТАЛОВА

ПОЛИМОРФИЗМ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Al_2O_3

Существование кроме корунда и γ-Al_2O_3 ряда других фаз или полиморфных разновидностей в настоящее время сомнений не вызывает. Эти фазы вполне воспроизводимы, как и даваемые ими рентгеновские дифракционные картины. Структурному исследованию и изучению условий образования фаз Al_2O_3, которых в общем насчитывается не менее 6, за последнее десятилетие посвящен ряд работ [1—8]. В области номенклатуры фаз Al_2O_3 существует известный произвол, и нередко одни и те же фазы исследователи разных школ обозначают разными символами. Ни в одной из упомянутых работ каталитическая активность не изучалась. Поскольку строение кристаллов этих фаз различно (хотя оно точно еще и не установлено [4]), с точки зрения изучения структурного фактора в катализе представляло интерес определить их дегидратирующую каталитическую активность, что и было сделано нами по реакции разложения i-C_3H_7OH. Ниже мы обозначаем различные фазы Al_2O_3 в соответствии с тем, как это сделано в работах [3, 8, 9].

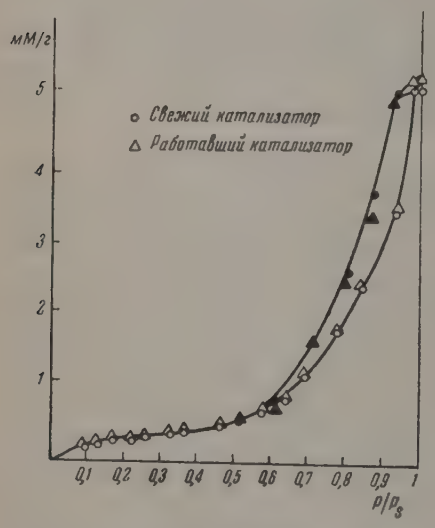
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для предпринятого исследования было очень важно, чтобы катализаторы не содержали примесей посторонних веществ. Поэтому гидроокиси алюминия осаждали аммиаком: адсорбированный ими NH_4NO_3 при нагревании выше 360° нацело разлагается на H_2O и N_2O. Все катализаторы были получены из одного и того же нитрата алюминия (ч.д.а.), содержавшего не более 0,0025% примесей тяжелых металлов. Бёмит, AlOOH, мы получили, осаждая его из 10%-ного раствора нитрата алюминия 10%-ным аммиаком при кипячении в течение часа; осадок промывали горячей водой и, как и во всех остальных случаях чистых гидроокисей, фильтровали, формовали и высушивали при 110°. Гидраргиллит, $Al(OH)_3$, готовился аналогичным образом, но при комнатной температуре, и промывался холодной водой. Байерит, β-$Al(OH)_3$, осажден при 60—80°. Кроме того, был еще получен гель с NH_4NO_3 — быстрым сливанием концентрированных растворов $Al(NO_3)_3$ и NH_4OH на холоду с отсасыванием без промывки. Образование всех указанных веществ контролировалось рентгенографически. Пасты гидроокисей формовали, продавливая через фильеры пресса; после превращения их в окиси, частицы катализатора имели сечение 1,1—1,3 *мм*². Для превращения гидроокисей в окиси были использованы 2 пути: 1) нагревание на воздухе в Pt-тигле и 2) нагревание в присутствии водяного пара в специально сконструированном кварцевом сосуде. Pt-тигель с гидроокисью помещали в нем в предварительно нагретую до заданной температуры тигельную печь, температуру которой внутри измеряли Pt — PtRh-термопарой. После прокаливания в атмосфере H_2O быстро охлаждали без доступа влажного воздуха. Сведения о приготовленных фазах Al_2O_3 представлены в табл. 1; помимо них был получен и исследован ряд препаратов корунда, исследованию которых посвящена

статья [10]. Как видно из данных табл. 1, мы получили по нескольку препаратов некоторых фаз Al_2O_3, причем в зависимости от пути получения они содержали различные количества остаточной воды, которую мы определяли прокаливанием до постоянного веса при 1100°, и сильно отличались по величинам удельной поверхности *s*.

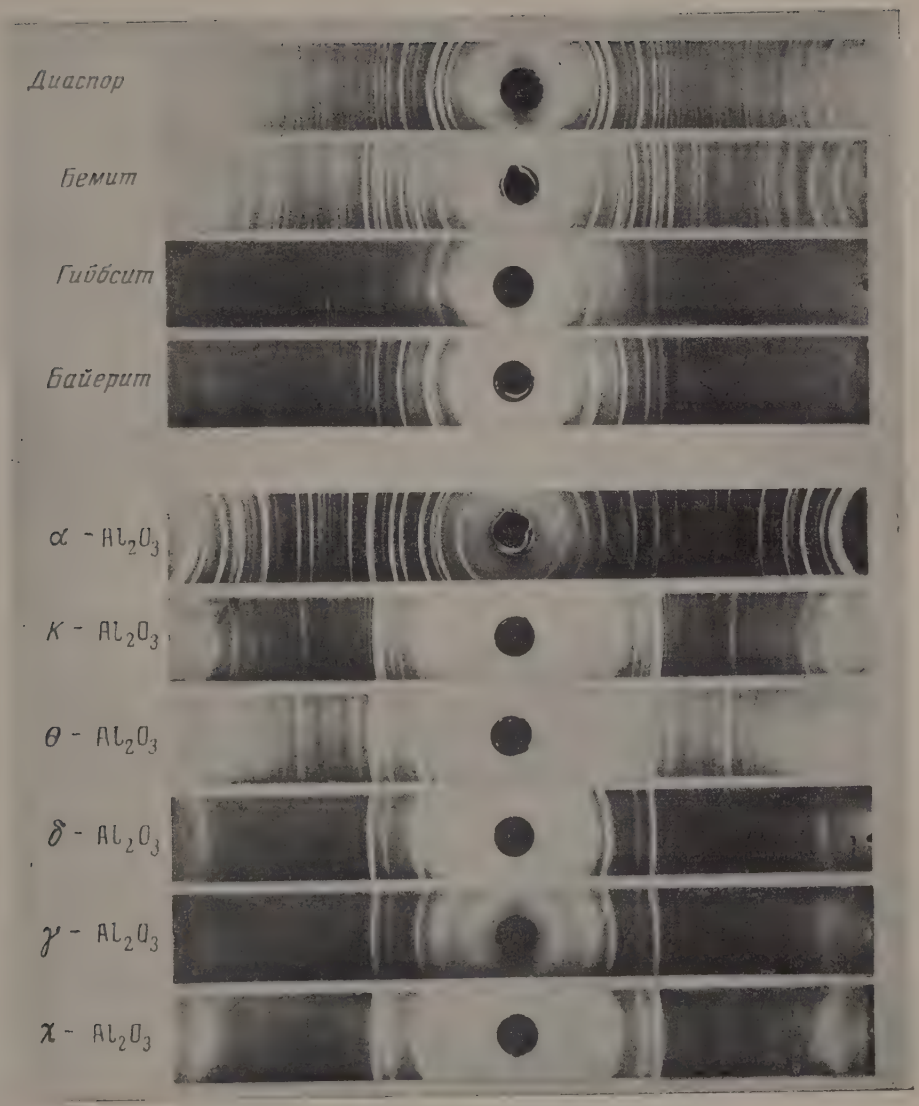
Рентгенографическое исследование фаз проводилось в камерах ПРК с фильтрованным (Ni) излучением серии *K* меди по методам как симметричной, так и несимметричной съемки для получения более точных значений межплоскостных расстояний. Рентгенограммы исходных гидроокисей и полученных из них фаз Al_2O_3, снятые по симметричному методу, приведены на фиг. 1, а результаты фазового анализа — в табл. 1; для него были использованы табличные данные (величины *d* и *I*) из работ [1—9]. Размеры кристаллов рассчитывали по полуширинам отражений, определенным по микрофотометрическим кривым, полученным на микрофотометре МФ4. Как видно из фиг. 1, на рентгенограммах χ- и γ-фаз имеется небольшое число широких линий, которые в первом случае индицируются как линии примитивной кубической решетки, а во втором — как гранецентрированной решетки. Средние размеры кристаллов этих фаз порядка 50 Å. Другие фазы характеризуются значительно бо́льшим числом линий, сохраняя высокую дисперсность с размерами кристаллов порядка 100 Å. Рентгенограммы фаз после проведения на них каталитических опытов в течение 15—20 час. не отличались от соответствующих рентгенограмм, полученных до опытов.

Определение величин удельной поверхности *S*, общего объема *V* и диаметров *d* пор проводили по изотермам адсорбции паров бензола при 20°, измеренным на установке с кварцевыми весами Мак-Бена. Бензол, перегнанный над натрием, откачивался в ампуле до полного удаления воздуха. Перед началом измерений навески (200—700 *мг*) откачивали при 300° до постоянного веса. Чувствительность различных весов находилась в пределах 2—8 *мг/мм*. Изотермы адсорбции были измерены в интервале p/p_s от 0,01 до 1,0. Величины *S* рассчитаны по уравнению БЭТ, *d* — по уравнению Кельвина, без поправки на адсорбционный слой, и *V* — из значений адсорбции при $p/p_s \approx 1$. Результаты измерений сведены в табл. 1. На фиг. 2 в качестве примера приведены изотермы, измеренные на свежем (кружки) и работавшем (треугольники; зачерненные значки — десорбция) препарате Θ-Al_2O_3 (препарат С): их совпадение показывает отсутствие заметных изменений адсорбционной характеристики при каталитических опытах, что легко объясняется низкой температурой реакции.



Фиг. 2. Изотермы препарата Θ-Al_2O_3

Каталитическая активность определялась до дегидратации абсолютного изопропилового спирта при 245°, а в нескольких случаях и при 260°, при объемных скоростях 1 и 1,7 $час^{-1}$ в проточной системе. Во всех опытах объем катализатора составлял 3 $см^3$. Во время реакции температура измерялась термопарой, введенной в центр слоя катализатора. По данным газового анализа, производившегося на аппарате ГИАП, единственным газообразным продуктом реакции



Фиг. 1. Рентгенограммы исходных гидроокисей и полученных фаз Al_2O_3

Фазы Al_2O_3 и их дегидратирующая активность при каталитическом разложении i-C_3H_7OH

Таблица 1

Способ получения	Фаза по данным рентгенографии	Насыпной вес в $г/см^3$	Содержание воды в %	Уд. поверхность в $м^2/г$	Общий объем пор V в $см^3/г$	Диаметр пор d, в Å	Степень превращения i-C_3H_7OH при 245° в %		Константа скорости при 245°		$A_{уд} \cdot 10^4$		Содержание адсорбированной воды α_{H_2O} в $г/м^2$
							об. скорость 1 $час^{-1}$	об. скорость 1,7 $час^{-1}$	об. скорость 1 $час^{-1}$	об. скорость 1,7 $час^{-1}$	об. скорость 1 $час^{-1}$	об. скорость 1,7 $час^{-1}$	
Из гидраргиллита при 470° в атм. пара H_2O, 1 час.	χ, преп. A	0,9	3,0	197	0,289	55	80,0	73,3	0,08	0,12	1,45	2,2	0,00015
Из гидраргиллита при 750° в атм. пара H_2O, 1 час	χ, преп. B	0,9	1,9	100	0,303	95	94,0	83,0	0,1	0,14	3,8	5,3	0,00019
Из байерита при 470° на воздухе, 1 час	γ, преп. A	0,58	3,7	274	>0,500	20—300	69,0	52,0	0,06	0,07	1,35	1,45	0,00013
Из байерита при 550° в атм. пара H_2O, 1 час	γ, преп. B	0,64	3,14	220	>0,52	20—300	64,4	51,0	0,06	0,07	1,35	1,6	0,00015
Из геля с NH_4NO_3 при 550° в атм. пара H_2O, 1 час	γ, преп. C	0,78	6,13	225	0,330	65	35,8	30,5	0,03	0,04	0,5	0,7	0,00027
Из бёмита при 700° в атм. пара H_2O, 1 час	γ, преп. D	0,75	4,15	159	0,520	95	80,5	—	0,07	—	2,25	—	0,00026
Из бёмита при 700° на воздухе, 3 часа	γ, преп. E	0,8	0,9	92	0,300	85	64,3	55,5	0,06	0,08	2,58	3,48	0,0001
Из бёмита при 1000° в атм. пара H_2O, 1 час	θ, преп. A	0,8	1,72	85	0,460	145	79,2	55,0	0,08	0,08	3,9	4,0	0,00021
Из байерита при 900° в атм. пара H_2O, 1 час	θ, преп. B	0,58	1,04	60	0,152	125	78,7	50,0	0,07	0,07	6,8	6,4	0,00017
Из байерита при 1100° на воздухе, 3 часа	θ, преп. C	0,57	—	71	0,465	75 и 175	15,5	14,0	0,01	0,01	0,82	1,2	<0,00002
Из бёмита при 1100° на воздухе, 6 час	θ, преп. D	0,86	—	84	0,390	115	23,8	—	0,02	—	0,77	—	<0,00002
Из гидраргиллита при 1000° в атм. пара H_2O, 1 час	χ	0,9	0,63	34	0,350	~370	32,5	48,0	0,02	—	2,58	—	0,00018
Из геля с NH_4NO_3 при 1000° на воздухе, 6 час.	δ	0,91	0,2	89	0,293	95	Неактивен	—	—	—	—	—	0,00002

являлся пропилен, т. е. шла только реакция дегидратации. Выделение газа во время опытов было равномерным, что позволило рассчитать величины константы скорости реакции по формуле $k = \frac{N \cdot m}{M - m/2}$ (11)

Вместе со степенями превращения, характеризующими общую активность, эти данные приведены в табл. 1: по ним видно, что k при разных объемных скоростях для каждой фазы совпадали вполне удовлетворительно. Аналогичные данные для опытов при 260° содержатся в табл. 2. Табл. 1 и 2 содержат также данные по величинам удельной активности $A_{уд} = k/s$, выраженные в 10^4 *моль/м²·мин*. Такое выражение $A_{уд}$ потребовало в целях сравнения различных препаратов расчета содержания H_2O на 1 $м^2$ поверхности (α_{H_2O}): эти данные составляют последний столбец табл. 1.

Помимо фаз, описанных в табл. 1, мы получили длительным прокаливанием гидраргиллита при 1100° корунд, α-Al_2O_3, имевший S 13 $м^2/г$, V 0,35 $см^3/г$ и $d > 500$ Å. При 245 и 260° он был совершенно не активен, но при 300° удалось измерить скорость реакции на нем и определить $A_{уд}$, которая оказалась порядка 10^{-6} *моль/м²·мин*, т. е. на 2 порядка меньше, чем у других фаз.

Таблица 2

Данные по разложению *i*-C_3H_7OH при 260°

Фаза	Степень превращения в %		Константа скорости		$A_{уд} \cdot 10^4$	
	об. скорость 1	об. скорость 1,7	об. скорость 1	об. скорость 1,7	об. скорость 1	об. скорость 1,7
γc	82,8	66,5	0,08	0,08	1,5	1,8
k	82,9	88,3	0,08	0,08	9,0	14,8
δ	12,0	—	0,08	—	0,9	—

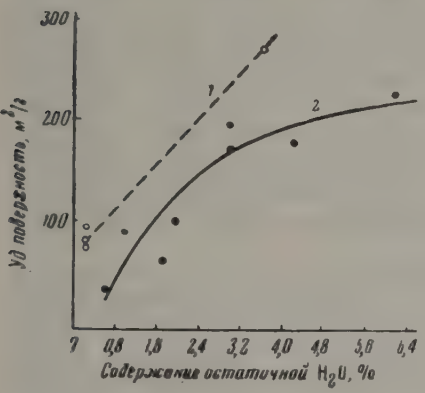
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Анализируя литературные данные, а также данные, приведенные в табл. 1, можно отметить, что наряду с термическими условиями обезвоживания на формирование фаз Al_2O_3 сильно влияет строение исходных гидроокисей. Фактически имеется три ряда фазовых превращений:

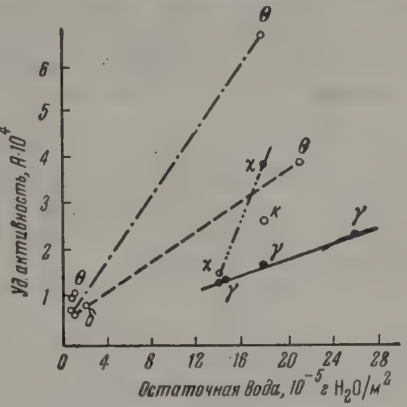
1. Гидраргиллит → χ (k', ε)-Al_2O_3 → k-Al_2O_3 → α-Al_2O_3
2. Байерит, Бёмит → γ (η)-Al_2O_3 → δ-Al_2O_3 → Θ-Al_2O_3 (↑)
3. Диаспор → α-Al_2O_3,

при изображении которых мы в скобках привели другие встречающиеся обозначения аналогичных фаз. Следует добавить, что, поскольку из гидраргиллита при медленном обезвоживании образуется бёмит, при известных условиях γ- и Θ-Al_2O_3 могут быть получены и из гидраргиллита. Легкая воспроизводимость фаз Al_2O_3 в различных условиях является доказательством их кристаллохимической индивидуальности, хотя до сих пор и не ясно, насколько сильно их решетки отличаются друг от друга по строению. Эта неопределенность в свое время послужила основанием предположения, что все промежуточные фазы Al_2O_3 представляют морфологически отличающиеся препараты γ-Al_2O_3, высказанного Фрери [2] и опровергнутого более поздними детальными структурными исследованиями [1—9]. Выше мы уже отмети-

ли, что структура фаз во время каталитических опытов не меняется. Как видно из данных табл. 1, содержание остаточной воды не является характерным признаком какой-либо из фаз. Действительно χ-Al_2O_3, полученная нами в различных условиях, содержала H_2O 1,9 и 3,0%, γ-Al_2O_3 0,9—6,1%, Θ-Al_2O_3 от 0,1 до 1,7%. Значительно отличались и количества H_2O, отнесенные к 1 $м^2$ поверхности (табл. 1). Таким образом ясно, что существование фаз или полиморфных разновидностей Al_2O_3 не обусловлено различиями в содержании остающейся в них воды.



Фиг. 3. Влияние остаточной воды в Al_2O_3 на величину поверхности:
1 — термическая обработка на воздухе; *2* — термическая обработка в парах H_2O



Фиг. 4. Зависимость величины удельной активности от содержания α_{H_2O}

Каждая из них дает одну и ту же рентгеновскую дифракционную картину вне зависимости от содержания H_2O. Это подтверждается и неизменностью рентгенограмм при возрастании содержания H_2O во время каталитических опытов.

Однако содержание H_2O сказывается на физической структуре: сопоставление данных о ее содержании с величинами S показывает (фиг. 3), что последние растут с увеличением содержания H_2O в изученных пределах как в случае препаратов, полученных на воздухе, так и в атмосфере водяного пара. Вместе с тем данные табл. 1 показывают, что содержание остаточной воды является функцией температуры: чем последняя выше при прочих равных условиях обработки, тем меньше содержание остаточной H_2O. Этот результат находится в хорошем согласии с выводами работы [13], в которой изучались адсорбционные свойства Al_2O_3. Можно еще отметить, что образцы с меньшим содержанием H_2O имели более крупные поры. Однако последнее обстоятельство едва ли могло заметным образом влиять на активность, поскольку в общем все исследованные нами катализаторы не были тонкопористыми, а имели поры, диаметр которых во много раз превосходил диаметр молекулы изопропанола. Поэтому можно считать, что вся измеренная поверхность S была доступна для реакции и что наблюденные различия в активности не были обусловлены разницей в пористой структуре разных фаз или различных препаратов одной и той же фазы. В подтверждение сказанного можно указать на то, что препараты D и E γ-Al_2O_3, δ-Al_2O_3 и препарат B χ-Al_2O_3 имели поры одинакового диаметра, но их общая и удельная активности были различными.

Все изложенное выше заставило нас подойти к оценке сравнительной активности фаз Al_2O_3 с достаточной осторожностью и прийти к заключению, что можно сравнивать только те препараты различных фаз, в которых α_{H_2O} одинаково: на фиг. 4 мы нанесли величины A_v при объемной скорости 1 $час^{-1}$ в зависимости от α_{H_2O}.

Группировку катализаторов по содержанию воды мы сделали таким образом, чтобы в одну группу попали образцы, α_{H_2O}, в которых отличалось бы не более чем на $\pm 0{,}00001$ *г*, допустив отступления только для Θ_A и γ_D, и при построении графика брали среднюю в каждой группе величину α_{H_2O}, например в группу с 0,18 *мг/м²* отнесены катализаторы с 0,17—0,19 *мг/м²*. Аналогичная картина получилась и для опытов с объемной скоростью 1,7 $час^{-1}$. Рассмотрение фиг. 4 приводит к следующим результатам. 1) Фазы Al_2O_3 располагаются по $A_{уд}$ в ряд $\Theta > \chi > \varkappa > \gamma \gg \alpha$, как это видно по группе с 0,18 *мг/м²*, охватывающей наибольшее количество фаз, и по данным, приведенным в экспериментальной части для α-Al_2O_3. Этот результат подтверждается относительной активностью фаз также при 0,14 и 0,22—0,26 *мг/м²*. Обособленное положение образцов с очень малым содержанием воды, в том числе и δ-фазы, легко находит объяснение, даваемое ниже, с точки зрения состояния воды в Al_2O_3. Пока же следует констатировать, что фазы Al_2O_3 характеризуются не только различной кристаллической структурой, но и несколько различаются по их удельной каталитической активности.

2) То, что мы получили некоторые модификации Al_2O_3 в виде нескольких препаратов, позволило оценить изменение каталитической активности с содержанием остаточной воды в данной фазе Al_2O_3. Это влияние особенно хорошо видно на примере γ-Al_2O_3 и повторяется в принципе для Θ- и χ-фаз. В исследованных пределах содержания H_2O каталитическая активность растет с содержанием α_{H_2O}. Этот факт имеет большое значение, так как он указывает на природу активных центров в изученных катализаторах. Прежде всего отметим, что в нашем случае максимальное содержание H_2O в общем приблизительно соответствовало емкости 1 *м²* поверхности по отношению к ОН-группам—$a^m_{OH} \approx 13$ *мг-экв/г*. Это значит, что в пределе вся вода могла находиться в катализаторах в форме ОН-групп. Таким образом, рост $A_{уд}$ с увеличением α_{H_2O} легко объясним, если считать, что более активными, чем атомы кислорода центрами дегидратации, являются ОН-группы. При очень малых содержаниях остаточной H_2O $A_{уд}$ оказывается весьма низкой, вероятно именно ввиду того, что концентрация ОН-групп на поверхности катализаторов очень мала. При оценке активности δ-фазы это обстоятельство могло иметь большое значение, поэтому мы ее не включили в приведенный выше ряд.

Хотя, как уже указывалось в начале статьи, литературы по характеристике активности фаз Al_2O_3, промежуточных между аморфной и корундом (за исключением γ-Al_2O_3, которая в свете всего изложенного выше не является идентичной в разных работах), нет, влияние термической обработки на Al_2O_3 неоднократно изучалось. Так, Фрике и Вессинг [4] исследовали влияние прокаливания при 600—800° на общую активность и нашли, что она убывает с ростом температуры и продолжительности прокаливания. Антипина и Фрост [15] изучали эти изменения в интервале 400—1200°, показав, что при прокаливании до 500° общая активность возрастает, при 500—800° — не меняется, а при прокаливании при 1200° резко падает. Брей и Кригер [16] определяли изменение удельной активности одного промышленного образца Al_2O_3-катализатора и нашли,что прокаливание при 900° дает меньшую удельную активность, чем прокаливание при 600°. Это находится в противоречии как с изложенными выше результатами нашего исследования, в котором Θ-фаза, получаемая при температурах, близких к температурам перехода в корунд, имеет наиболее высокую удельную активность, так и с результатами исследования, проведенного Боресковым с сотрудниками [17]. Эти исследователи нашли, изучая эффекты термической обработки на трех образцах Al_2O_3, что $A_{уд}$ при прокаливании Al_2O_3 в интервале 450—1200° несколько возрастает до 1000°, а при 1200° резко

падает. Общая же активность по их данным не зависит от температуры прокаливания до 600°, а при дальнейшем повышении — падает.

По поводу цитированных работ [14—17] можно сделать следующие замечания: 1) ни в одной из них не учитывалось существование фаз, отличных по структуре как от γ, так и от α-Al_2O_3; 2) не определялось содержание остаточной воды и ее влияние на общую и удельную активность и 3) опыты по разложению спирта проводились при высоких температурах. Как видно из данных нашего исследования, при изучении сравнительной активности фаз удобнее работать с изопропиловым спиртом, так как с ним реакция идет с большой скоростью уже при температурах на 130—170° более низких, чем в цитированных работах. Изопропиловый спирт представляет более удобный материал и с той точки зрения, что при более низких температурах исключается возможность частичного крекинга.

Если отбросить соображения о температуре проведения реакции, то наиболее близко к нашему исследованию подходит работа Борескова с сотрудниками [17]. Мы можем отметить, что и у них, и у нас установлено возрастание $A_{уд}$, определенной в виде K/s, с температурой прокаливания до 1000°. Однако в работе [17] это предположительно объясняется тем, что при высокотемпературной обработке исчезают очень тонкие поры, не использующиеся при очень быстро протекающей при 420° реакции, тогда как в нашей работе это явление получило объяснение на основе фазовых превращений Al_2O_3 и различной активности фаз с учетом содержания остаточной воды, как это изложено выше. Далее, в работе [17] и у нас получены приблизительно одинаковые данные по удельной активности корунда, приготовленного при высоких температурах. Проводя с ним опыты при 350°, мы также обнаружили что на нем идет и реакция дегидрогенизации спирта. Боресков с сотрудниками объясняли это концентрацией примесей на поверхности корунда в процессе уменьшения поверхности при его образовании из γ-Al_2O_3. Возможно, что и в нашем случае это имело место, хотя количество примесей мы свели к минимуму, осаждая гидроокиси аммиаком. На образце корунда, заведомо содержавшем примеси, введенные при его приготовлении [10], мы наблюдали течение крекинга, так как отходящие газы реакции содержали некоторое количество метана. Что касается общей активности фаз Al_2O_3, то, как видно из всех приведенных нами данных, она изменяется в том же направлении, что и величина поверхности катализатора; кроме того, на нее влияет содержание воды в Al_2O_3.

ВЫВОДЫ

1. Наряду с γ- и α-Al_2O_3 получены и другие описанные в литературе полиморфные разновидности (фазы χ, κ, Θ и δ) Al_2O_3, показано, что их существование не обусловлено различиями в содержании остаточной воды в окиси алюминия и впервые определены их общая и удельная активности в реакции каталитической дегидратации i-C_3H_7OH.

2. Общая каталитическая активность фаз изменяется симбатно с изменением удельной поверхности. По удельной активности, найденной для препаратов с одинаковым содержанием остаточной воды в пересчете на 1 $м^2$ поверхности, фазы образуют ряд $\Theta > \chi > \kappa > \gamma (< \delta) \gg \alpha$. Показано, что $A_{уд}$ некоторых фаз, полученных при высоких температурах, выше, чем полученные при низких температурах.

3. Подтверждено существование трех рядов фазовых превращений в зависимости от природы исходных гидроокисей алюминия.

4. Рентгенографически установлено, что в каталитических опытах фазы сохраняют свои структурные признаки.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Жданов, В. П. Котов и Г. Д. Любарский, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», вып. 5, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 25.
2. M. H. Jellineck, I. Fankuchen, Industr. and Engng Chem. **37**, 158 (1945).
3. H. C. Stumpf, A. S. Russell, I. W. Newsom, C. M. Tucker, Industr. and Engng Chem. **42**, 1938 (1950).
4. H. Thibon, F. Charier, R. Tertian, Bull. Soc. chim. France **18**, 384 (1951).
5. M. Prettre, B. Imelik, L. Blanchin, M. Petijean, Angew. Chemie **65**, 549 (1953).
6. J. F. Brown, D. Clark, W. Elliot, J. Chem. Soc. **1953**, 84.
7. O. Glemser, G. Rieck, Angew. Chemie **67**, 652 (1955).
8. M. K. Day, V. F. Hill, J. Phys. Chem. **57**, 946 (1953).
9. H. Ginsberg, W. Huttig, G. Stunk-Lichtenberg, Z. angew. und allgem. Chem. **293**, 33 (1957).
10. А. М. Рубинштейн и А. А. Дулов, Ж. неорган. химии **4**, 1498 (1959).
11. А. А. Баландин и А. Х. Борк, Z. physikal. Chem. (B) **33**, 73 (1936).
12. F. C. Frary, Industr. and Engng Chem. **38**, 129 (1946).
13. A. S. Russell, C. N. Cochran, Industr. and Engng. Chem. **42**, 1336 (1950).
14. R. Fricke, G. Wessing, Z. Electrochem. **49**, 274 (1943).
15. Т. В. Антипина и А. В. Фрост, Докл. АН СССР **53**, 45 (1946).
16. W. Brey, R. Krieger, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3637 (1949).
17. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, М. С. Борисова и В. Н. Краснопольская, Ж. физ. химии **26**, 492 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ, Ю. Т. СТРУЧКОВ, Т. Л. ХОЦЯНОВА, М. Е. ВОЛЬПИН и Д. Н. КУРСАНОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПЕРХЛОРАТА И ЙОДИДА ТРОПИЛИЯ

Целью проведенного нами рентгеноструктурного исследования указанных солей было выяснение строения новой ароматической системы — катиона тропилия $C_7H_7^+$, так как в литературе имеются лишь предварительные рентгенографические данные относительно его хлорида C_7H_7Cl [1], структуру которого из-за ее сложности расшифровать не удалось.

Кристаллы йодида [2] и перхлората [3], полученные из водного раствора, представляют собой сильно вытянутые гексагональные призмы (иглы). Методами качания и фотографирования обратной решетки установлена принадлежность кристаллов к гексагональной сингонии и определены параметры элементарных ячеек (соответствующие ромбоэдрические ячейки содержат по одной молекуле):

	$[C_7H_7][ClO_4]$	$[C_7H_7]J$
$a = b$(Å)	9,39±0,04	9,01±0,02
c(Å)	8,54±0,04	8,22±0,02
V(Å^3)	652	578
$d_{изм}$ (г/см^3)	~1,4	~1,8
$d_{рентг}$(г см^3)	1,46	1,89
M	190,6	218,05
n	3	3

Для обоих объектов характерны одинаковые систематические погасания, приводящие к трем возможным пространственным группам $D_3^7 = R32$; $C_{3V}^5 = R3m$; $D_{3d}^5 = R\bar{3}m$, в которых кратности 3 отвечают соответственно положения с симметрией 32, $3m$ и $\bar{3}m$. Собственная симметрия перхлорат-иона $4\bar{3}m$ совместима лишь с симметрией $3m$, так что перхлорат тропилия принадлежит к пространственной группе $C_{3V}^5 = R\bar{3}m$ (центросимметричная группа D_{3d}^5 отвергается, кроме того, значительным пьезоэффектом). Для йодида такой кристаллохимический отбор пространственной группы невозможен из-за сферической симметрии йод-иона, однако слабый пьезоэффект, по-видимому, также отвергает группу D_{3d}^5, оставляя две возможности $D_3^7 = R32$ и $C_{3V}^5 = R\bar{3}m$.

В обоих кристаллах тропилий-ион занимает положение кратности 3, симметрия которого ($3m$ или 32), очевидно, не соответствует собственной симметрии 7-членного цикла (например $7/mmm$ при копланарности и равных длинах связей С—С). Следовательно, вполне очевидна статистическая неупорядоченность расположения ионов $C_7H_7^+$ в кристалле, заключающаяся в произвольном повороте вокруг оси 3, благодаря чему тропилий-ион имитирует симметрию круглого цилиндра. Эта неупорядоченность обедняет результат рентгеноструктурного анализа, не позволяя, в частности, определить индивидуальные значения длин связей С—С.

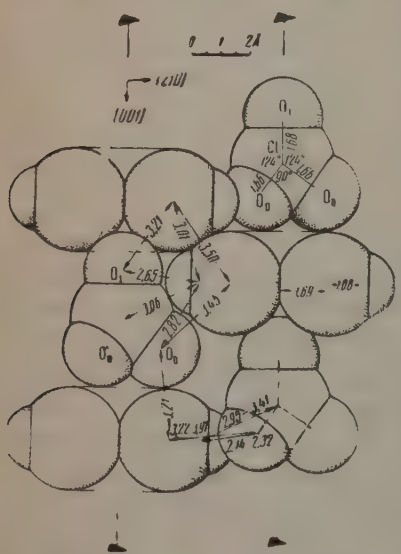
Ввиду нецентросимметричности кристаллов определение их структуры проведено по трехмерным рядам межатомных векторов (на Mo-излучении для обоих объектов получены развертки *hk0*, *hk1*, *hk2*, *hk3*, *hk4*, *hk5*, *hk6*, 0*kl* и 1*kl*). F^2-ряд перхлората отчетливо выявил максимумы, соответствующие двум независимым векторам Cl – O, и кольцевой максимум, обусловленный векторами Cl—C. Этот максимум имеет относительно постоянную высоту по всей окружности, что указывает на отсутствие преимущественных ориентировок катиона (некоторое увеличение высоты на плоскостях симметрии вызвано наложением максимумов Cl—O). Приняв за начало координат атом Cl, получим:

	x	*y*	*z*
Cl	0	0	0
O_I	0	0	0,197
O_{II}	0,144	0	—0,112
C	0,180	0	—0,486

F^2-ряд йодида, помимо тривиального, выявил только кольцевой максимум постоянной по окружности высоты, отвечающей векторам J—C:

	x	*y*	*z*
J	0	0	0
C	0,188	0	0,500

Радиус кольцевых максимумов в обеих структурах одинаков и составляет $1{,}69 \pm 0{,}03$ Å. В предположении копланарности тропилий-катиона и равенства длин связей это дает $C-C = 1{,}47 \pm 0{,}03$ Å. Отклонение от копланарности, если оно и существует, не может превышать 0,1 Å, так как кольцевой максимум достаточно узок в направлении *z*. Если длины связей не равны, то величина 1,47 Å должна быть близка к их среднему значению.



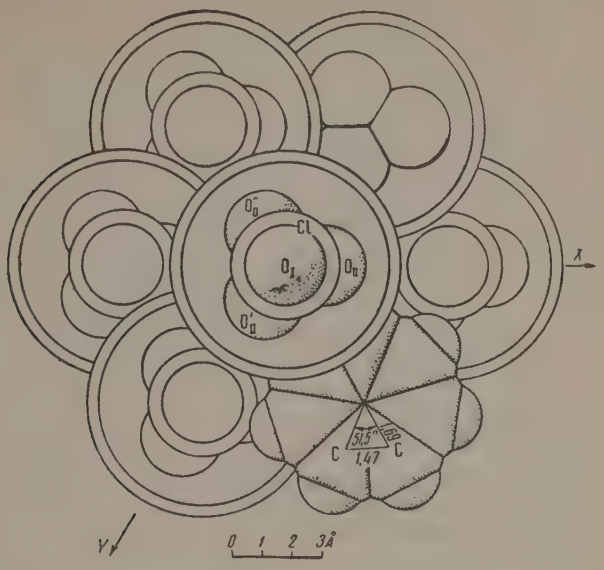
Фиг. 1. Контакты анион-катион в структуре перхлората тропилия

Конфигурация перхлорат-иона: $Cl-O_I = 1{,}68$ Å (связь вдоль оси 3); $Cl-O_{II} = 1{,}66$ Å; $O_I-Cl-O_{II} = 124°$; $O_{II}-Cl-O'_{II} = 90°$.

В литературе [4] приводятся весьма противоречивые и неточные данные о длине связи Cl—O в различных перхлоратах, варьирующие от 1,4 до 1,6 Å. Найденное нами значение близко к сумме ковалентных радиусов 1,65 Å. Существенное искажение валентных углов приводит к тому, что три из 6 расстояний O----O внутри аниона возрастают до 2,94 Å, три других сокращаются до 2,35 Å; тогда как при тетраэдрических углах и опытном значении длины связи Cl—O все 6 расстояний O----O одинаковы и равны 2,71 Å. Такая деформация аниона может быть разумно обоснована особенностями упаковки (см. ниже).

Структура перхлората построена из полярных колонок чередующихся катионов и анионов, нанизанных на ось 3 (фиг. 1), причем каждый катион (анион) касается как верхнего, так и нижнего анионов (катионов) на равных расстояниях: C_I----$C=O_{II}$----$C=3{,}21$ Å. Каждая из таких колонок окружена 6 соседними, так что структура представляет собой их гексагональную укладку (фиг. 2), оказывающуюся не менее плотной, чем упаковка в колонке. Каждый катион данной колонки касается 6 катионов соседних

колонок (3 сверху и 3 снизу), причем в зависимости от взаимного поворота катионов кратчайшие расстояния между ними варьируют в следующих пределах: C----C = 3,50—3,68; C----H = 3,01 — 3,33Å. Кроме того, каждый катион касается 6 анионов соседних колонок (3 сверху и 3 снизу), так что координационное число катиона и аниона равно 12. Кратчайшие расстояния между катионом и нижним анионом (фиг. 1) варьируют в пределах: O_I----H = 2,65 — 3,16 и Cl----H = 3,06 — 3,51Å. Интересны каса-



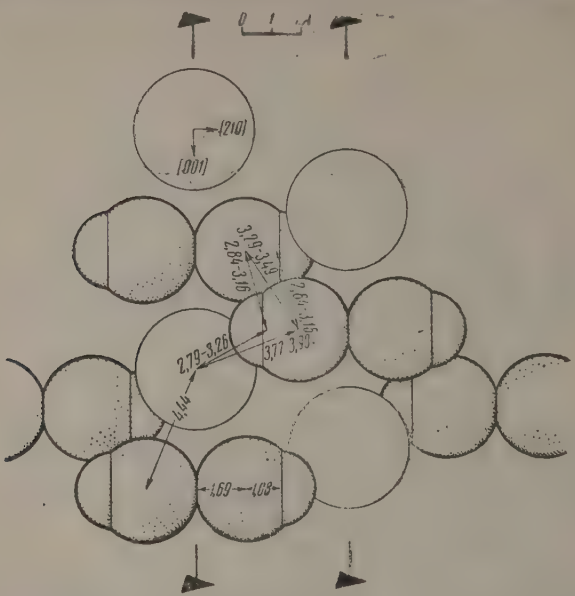
Фиг. 2. Проекция *xy* структуры перхлората тропилия

ния катиона с верхним анионом. Если проекция наклонной связи Cl—O_{II} аниона на плоскость *xy* направлена в сторону оси 3, на которой находится катион, то в зависимости от поворота последнего кратчайшие расстояния варьируют в пределах: O_{II}----C=2,40 — 2,67; O_{II}----H = 1,34 — 2,00Å. Второе из них недопустимо мало. Следовательно, такое взаимное расположение невозможно; связь Cl — O_{II} не должна быть направлена в сторону верхнего аниона. Таким образом, взаимный сдвиг колонок по оси *z* ($^1/_3$ или $^2/_3$) определяется направлением наклонных связей Cl — O: колонки, на которые указывают эти связи, должны быть сдвинуты относительно данной на $+ \, ^1/_3$.

Во втором варианте взаимного расположения катиона и верхнего аниона (на катион направлена биссектриса угла между проекциями связей Cl — O_{II} и Cl — O'_{II} на плоскость *xy*) кратчайшие межмолекулярные расстояния варьируют в пределах: O_{II}----C = 3,22 — 3,91; O_{II}----H = 2,14 — 2,32; Cl----H=2,95 — 3,41 Å. Первое и последнее расстояния обычны; напротив, второе расстояние существенно сокращено. Без учета его средние межмолекулярные радиусы для данной структуры $R_C = 1,77 \pm 0,02$; $R_H = 1,22 \pm 0,05$; $R_O = 1,44 \pm 0,03$; $R_{Cl} = 1,80$ Å. Следовательно, указанное сокращение составляет в зависимости от поворота катиона: $R_O + R_H - (2,14 \div 2,32) = 0,34 - 0,52$ Å. Именно это сокращение (на каждый анион и катион их приходится по 6) приводит к сжатию аниона перпендикулярно оси 3, проявляющемуся в приближении атомов O_{II} к оси 3, с существенным искажением валентных углов. Таким образом, сокращение межмолекулярного расстояния на $\sim 0,4$ Å уравновешивается деформацией валентного угла на 15—20°, что совпадает с другими аналогичными случаями органической кристаллохимии [5].

Если бы межмолекулярное расстояние O_{II}----H было нормальным (3,66Å), то при тех же параметрах ячейки валентные углы были бы деформированы недопустимо сильно и, наоборот, при нормальных валентных углах 109°28′ расстояние O_{II}----H было бы сокращено недопустимо сильно.

Причина указанных искажений валентных углов и сокращенных расстояний заключается в стремлении к плотной упаковке. Действительно, если создать вполне аналогичную реальной, гипотетическую структуру с нормальными

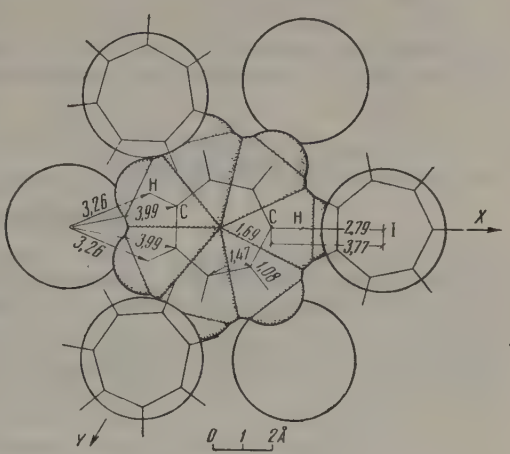


Фиг. 3. Упаковка ионов в структуре йодида тропилия

углами и расстояниями, то ее коэффициент упаковки будет недопустимо мал ($k = 0{,}48$), тогда, как для реальной структуры $k = 0{,}72$, т. е. имеет обычное значение.

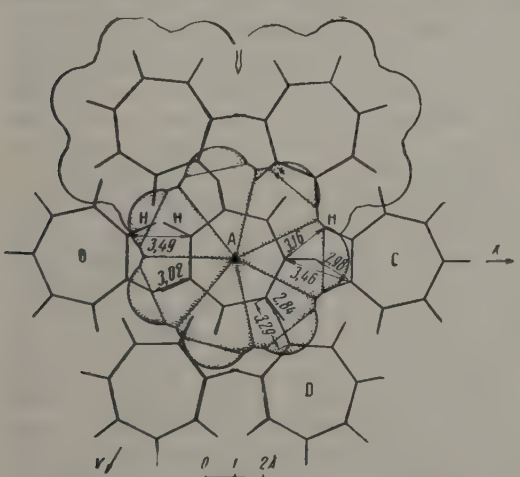
Структура йодида построена из аналогичных колонок $C_7H_7^+J^-C_7H_7^+J^-\ldots$ (фиг. 3), причем анион расположен точно по середине между двумя катионами. Однако в этой структуре касания в колонке отсутствуют, а плотная упаковка создается вдвиганием в „пазы“ данной колонки ионов 6 соседних колонок. Координационное число катиона 12 : 3 катиона сверху и 3 снизу, 3 аниона сверху и 3 снизу (фиг. 4 и 5). Анион касается 6 катионов (3 сверху и 3 снизу). В зависимости от поворота катионов кратчайшие межмолекулярные расстояния варьируют в следующих пределах: C----C = 3,29—3,49; C----H = 2,84 — 3,16; C----J = 3,77—3,99; H----J = 2,79—3,26 Å. Беря средние значения, находим межмолекулярные радиусы: $R_C = 1{,}77 \pm 0{,}07$, $R_H = 1{,}07 \pm 0{,}23$ и $R_J = 1{,}95 \pm 0{,}23$ Å. Широкие пределы колебаний R_H и R_J обусловлены сокращенными расстояниями J----H. Эти сокращения (фиг. 4) не могут быть устранены поворотом катионов: из-за сферичности аниона, исчезая в одном месте, они возникнут в другом. Однако число сокращенных расстояний на каждую пару анион—катион невелико и значительно меньше числа обычных контактов. Кроме того, эти сокращения могут быть равномерно распределены по структуре, коэффициент упаковки которой имеет высокое значение $k = 0{,}78$. Для аналогичной гипотетической структуры с касаниями на обычных расстояниях $k = 0{,}64$, т. е. заметно меньше. Таким образом, и в этой структуре причиной сокращений межмолекулярных расстояний является стремление к созданию более плотной упаковки.

Как уже говорилось, ряд межатомных векторов приводит к расположению аниона на равных расстояниях от двух катионов, находящихся на той же оси 3, т. е к центросимметричной структуре, что противоречит наблюдаемому пьезоэффекту, правда слабому. Причина этого противоречия заключается, по-видимому, в ошибке определения координаты z атомов углерода, которая может достигать 0,05 Å. Если это так, то катион приблизится к одному (например верхнему) аниону и отдалится от другого, что уничтожит центр симметрии. Возможно также, что под действием кристаллического поля симметрия тропилий-катиона нарушится в том смысле, что его «верхняя» и «нижняя» стороны становятся неэквивалентными, а это также уничтожает центр симметрии.



Фиг. 4. Контакты катион — анион в структуре йодида тропилия

Обе рассмотренные структуры характеризуются наличием дальнего порядка при отсутствии ближнего. Логично говорить о газо-кристаллическом состоянии подобных объектов, к числу которых относятся также камфора, метан, гексахлорэтан, хинуклидин и некоторые другие твердые вещества, молекулы которых в кристалле приобретают статистическую симметрию тел вращения. Результаты исследования подобных кристаллов не могут, разумеется, дать исчерпывающих сведений о структуре молекулы. Тем не менее данная работа позволила достаточно точно определить радиус «вращающегося в своей плоскости» тропилиевого ядра (1,69±0,03 Å) и показала, что отклонения его от копланарности не могут превышать 0,1 Å. Обе исследованные структуры оказываются по своей геометрии чисто ионными.



Фиг. 5. Контакты катион — катион в структуре йодида тропилия

ВЫВОДЫ

1. Произведено рентгеноструктурное исследование строения монокристаллов перхлората и йодида тропилия методом трехмерных рядов электронной плотности.

2. В обеих структурах ион тропилия занимает в кристалле статистически беспорядочные положения, т. е. «вращается» около оси, перпенди-

кулярной плоскости кольца. Измерен радиус кольца и вычислена длина С—С-связи, оказавшаяся равной 1,47 Å.

3. Проанализирована упаковка молекул в кристаллах. Искажения формы перхлорат-иона являются следствием межмолекулярных сил, стремящих расположить молекулы с предельной плотностью.

4. Хотя ионный характер структур в общем не внушает сомнения, следует обратить внимание на полярность кристалла йодида тропилия, которая, возможно, указывает на наличие слабой обменной связи кольца и иона йода.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
30.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. S. Gould, Acta Crystallogr. 8, 657 (1955).
2. M. G. S. Dewar, R. Pettit, J. Chem. Soc. **1956**, 2021.
3. М. Е. Вольпин, С. П. Жданов и Д. Н. Курсанов, Докл. АН СССР **112**, 264 (1957).
4. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, ГИТТЛ, М.—Л., 1950.
5 А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, М., 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

Л. С. КОЗАЧЕНКО

ГОРЕНИЕ БЕНЗИНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ В ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ

Влияние турбулентности на скорость распространения пламени было известно еще в прошлом столетии. Михельсон [1], ссылаясь на опыт Маляра и ле-Шателье и свои наблюдения, указывал, что вихревые и колебательные движения потока в сильной степени увеличивают скорость воспламенения горючей смеси. В работах Дамкеллера [2] и Щёлкина [3] приводятся зависимости турбулентной скорости распространения пламени, полученные на основе физических представлений о переносе пламени пульсациями потока u' и нормальной скоростью пламени $u_н$. Эта схема физических представлений распространения пламени в турбулентном потоке широко используется в ряде последующих теоретических и экспериментальных работ [4—9], как наиболее признанная теория турбулентного распространения пламени. В последующих работах Саммерфильда [10], Щетинкова [11] предлагается новая физическия модель переноса пламени в турбулентном потоке, сущность которой заключается в том, что горение в турбулентном потоке протекает не по поверхности искривленного пламени, а в объеме. В последних работах отвергается физическое представление переноса пламени в турбулентном потоке по схеме Дамкеллера — Щёлкина.

Нам кажется, что нет оснований для опровержения теорий Дамкеллера — Щёлкина, хотя она нуждается в некоторых уточнениях. Основное уточнение заключается в оценке пульсаций потока, участвующих в переносе пламени. Приравнивая эти пульсации к среднеквадратичным пульсациям u' набегающего потока, получим, что опытные данные значительно отличаются от подсчетов по теоретической зависимости Дамкеллера [2] и Щёлкина [3]. В работе Карловиц [6] показано, что при прохождении горючей смеси через искривленный фронт пламени, вследствие увеличения удельных объемов газа, при горении выделяется энергия, часть которой увеличивает пульсации набегающего потока на величину u''. Учет пульсаций, генерированных пламенем, должен уменьшить расхождение между опытными данными и результатами подсчетов по теории Дамкеллера [2] — Щёлкина [2, 3].

Следует заметить, что имеющаяся в настоящее время путаница в объяснении механизма переноса пламени пульсациями потока может привести к значительным расхождениям между экспериментальными данными и теорией. Кроме того, при различном объяснении этого механизма нельзя сопоставить результаты экспериментов различных авторов. Например Карловиц [6] и ряд зарубежных авторов, исходя из правильных представлений о влиянии пульсаций потока на искривление фронта пламени, применяя метод горелки, оценку турбулентной скорости пламени проводят по поверхности, проходящей через линию максимального свечения пламени. Однако через эту поверхность протекает как исходная смесь, так и продукты сгорания, объем и скорость протекания которых не поддаются определению. При такой обработке экспериментального материала опытные данные будут значительно занижены.

В работе Зельдовича [12] показано, что скорость распространения пламени в трубах определяется максимальной скоростью очага пламени относительно исходной смеси. Это положение можно применить к переносу пламени в турбулентном потоке, считая, что турбулентной скоростью распространения пламени является скорость максимально выступающих очагов пламени относительно исходной смеси. Оценка этой скорости должна проводиться по расходу газа через единицу сглаженной поверхности, проходящей через вершины выступающих навстречу свежему газу очагов пламени. Можно полагать, что более подробный учет действующих факторов, присущих любому методу исследования, и правильное объяснение механизма турбулентного переноса пламени при обработке результатов опытов приведут к однозначной зависимости турбулентной скорости распространения пламени, независимо от применяемой методики экспериментирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обычно при изучении распространения пламени в потоке пользуются методом горелки, изучая прямой или обратный конус пламени. Этот метод, удобный для изучения ламинарного пламени, далек от совершенства при изучении турбулентных пламен. Применяя метод горелки и прямое фотографирование, с большой погрешностью можно оценить зону горения. Применяя метод Теплера при фотографировании конуса турбулентного пламени, можно оценить только внешнее очертание зоны горения и совершенно невозможно определить очертание внутренней поверхности конуса пламени. Считая, что основным определяющим параметром для оценки турбулентной скорости пламени является граница раздела между исходной смесью и началом зоны горения, мы для исследования внешнего и внутреннего очертания зоны горения и фотографирования зоны горения методом Теплера применили оптическую горелку.

Фиг. 1. Фотография оптической горелки с кварцевыми окнами

Горелка была квадратного сечения 40×40 *мм*, две противоположные стенки ее были укорочены на 40 *мм* и имели своим продолжением две оптические кварцевые пластины размером 140×240 *мм*. При прибавлении еще двух пластин, как показано на фиг. 1, установка допускала фотографирование методом Теплера пламени размером до 480 *мм* длиной. Две выступающие стенки горелки, расположенные между кварцевыми пластинками, имели устройство для подвода вспомогательной горючей смеси (водорода), служившей стабилизирующим источником поджигания

исходной смеси. Для изменения турбулентных характеристик потока на расстоянии 55 *мм* от среза горелки устанавливались различные турбулизаторы: сетка, имевшая 625 отверстий на 1 *см*^{2}; один ряд проволоки диаметром 2 *мм;* гладкая квадратная труба 40×40 *мм* длиной 50 калибров, без турбулизаторов; один ряд проволок диаметром 5 *мм* и ряд проволок диаметром 8 *мм*. Проволоки располагались с шагом два диаметра, параллельно линии дежурного источника поджигания смеси. Степень турбулентности набегающего потока, измеренная анемометром с тлеющим разрядом и термоанемометром на расстоянии 135 *мм* от турбулизаторов по оси потока, имела значения, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Турбулизатор	$\varepsilon = u'/V_{ср} \cdot 100\%$		
	тлеющий разряд	термоанемометр	среднее значение
Сетка	1,7	—	1,7
2 *мм*	4,0	—	4,0
Гладкая	5,0	5,05	5,0
5 *мм*	8,5	7,4	8,0
8 *мм*	15,7	14,2	15,0

Оценка турбулентности, генерированной пламенем, проводилась в основном по Карловицу [6], при этом мы допускали, что под действием пульсаций потока на плоский фронт пламени искривленная поверхность образует правильный конус, причем независимо от размера пульсирующего моля и от величины отношения $\frac{u'}{u_н} \gtrless 1$, поверхность конуса будет больше его основания на величину, равную

$$\frac{S_б}{S_{осн}} = \frac{1}{\cos\alpha} = \frac{u_н + u'}{u_н}, \qquad (1)$$

где α — угол между образующей конуса и радиусом его основания. При прохождении горючей смеси через фронт пламени, вследствие увеличения удельного объема газа, выделяется энергия, пропорциональная квадрату приращения скорости $\left[\frac{V_2 - V_1}{V_1} \cdot u_н\right]^2$, и направленная по нормали к поверхности пламени. В случае плоского фронта пламени вектор приращения скорости совпадает с направлением распространения пламени и энергия приращения удельного объема газа расходуется на создание перепада давления между исходной смесью и продуктами сгорания. При искривлении фронта пламени типа правильного конуса вектор приращения скорости отклонится от вектора распространения турбулентного пламени на угол α, косинус которого будет равен $\cos\alpha = \frac{u_н}{u' + u_н}$. В этом случае часть выделяемой энергии, пропорциональная $\left[\frac{V_2 - V_1}{V_1} u_н \cos\alpha\right]^2$ расходуется на создание перепада давления между исходной смесью и продуктами горения, а остальная часть энергии расходуется на дополнительную турбулизацию потока. При пространственном распределении энергии и изотропной турбулентности Карловиц [6] приводит следующую зависимость

$$3u''^2 = \left[\frac{V_2 - V_1}{V_1} \cdot u_н\right]^2 - \left[\frac{V_2 - V_1}{V_1} \cdot u_н \cdot \cos\alpha\right]^2 \qquad (2)$$

Обозначая $\frac{V_2 - V_1}{V_1} = \pi - 1$, получим

$$u'' = \frac{\pi - 1}{\sqrt{3}} u_н [1 - \cos^2\alpha]^{0,5} \qquad (3)$$

где u'' — пульсация, генерированная пламенем.

При определении u'' по зависимости (3) в оценке $\cos\alpha$ мы в первом приближении брали среднее квадратичное значение пульсации потока. При малых значениях пульсаций потока $u'<0{,}5\ u_н$ возможно значительное отклонение искривленной поверхности пламени от формы конуса, что может привести к бо́льшим погрешностям при определении u''. При значениях $\frac{u'}{u_н}>5$ пульсация, генерированная пламенем, достигает своего максимального значения $u''=\frac{\pi-1}{\sqrt{3}}\cdot u_н$.

При исследовании зависимости нормальной скорости пламени в бензино-воздушных смесях от состава и температуры газа определялось увеличение удельного объема π газа при горении *. Средние значения $u_н$ и π, полученные им при начальной температуре бензино-воздушной смеси, равной 20°, приведены в табл. 2. В табл. 3 приведены значения $u_н$ и π для $\alpha=0{,}9$ в зависимости от температуры смеси. При определении u'' мы пользовались значениями $u_н$ и π из табл. 2 и 3 с пересчетом на условия опыта.

Таблица 2

α	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1
$u_н$	15	19	29	32	29	25	21
π	8,0	9,0	9,2	9,3	9,0	8,3	7,4

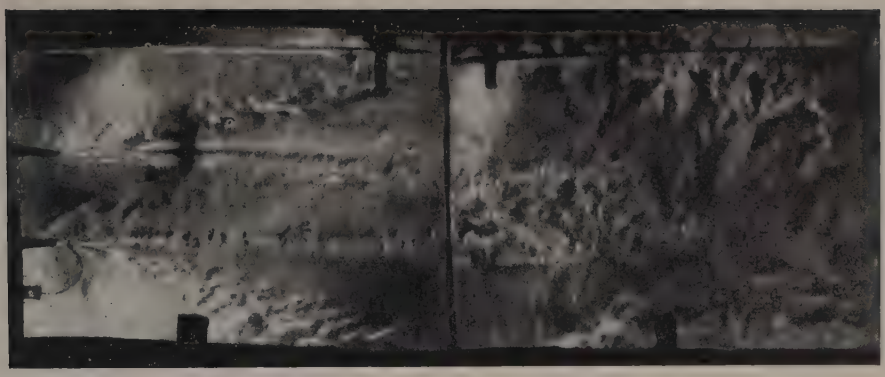
Таблица 3

t в °C	25	52	75	100	150	175	200
$u_н$	30	33	37	40	49	55	60
π	9	8,3	7,8	7,3	6,5	5,8	5,3

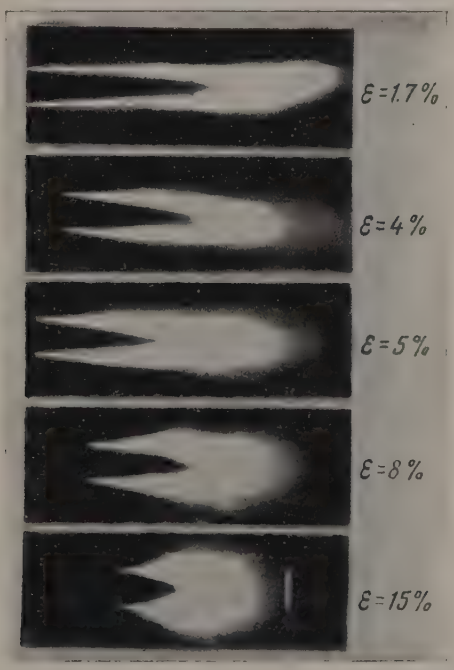
Оптическое устройство для фотографирования пламени методом Теплера показано на фиг. 2. Значительные градиенты тепловых неоднородностей зоны горения позволили применить упрощенную схему Теплера, которая состояла из двух спаренных сферических зеркал размером 240×240 *мм* с радиусом сферы, равным $R=2400$ *мм*. Спаренная установка позволяла фотографировать методом Теплера пламена размером 240×480 *мм*. В фокусах зеркал размещались вместо ножей отверстия размером 1,2 *мм* (возле источника света) и экран того же размера (возле фоторегистра). Между экраном и пленкой фоторегистра устанавливался объектив, которым горелка (факел) фокусировалась на пленку. При прохождении луча через тепловую неоднородность он выходил за пределы экрана и засвечивал пленку, фиксируя положение зоны горения. Источником света являлся конденсированный разряд в капилляре, наполненном водородом. Применяя схему Нойберта [13] и разрядник нашей конструкции, мы получали серийный разряд с частотою до 150 000 Hz. Отдельные кадры показывают возможность организации серийного разряда с частотою до 500 000 Hz. В опытах мы пользовались серийным разрядом с частотой 1500 Hz, получая ~15 кадров последовательных фотографий пламени. На фиг. 3 приведена фотография пламени горящей бензино-воздушной смеси при степени турбулентности потока $\varepsilon=1{,}7\%$.

Оценка турбулентной скорости пламени u проводилась по внутренней сглаженной поверхности, проходящей через максимально выступающие в сторону свежего газа очаги пламени. Необходимо отметить, что

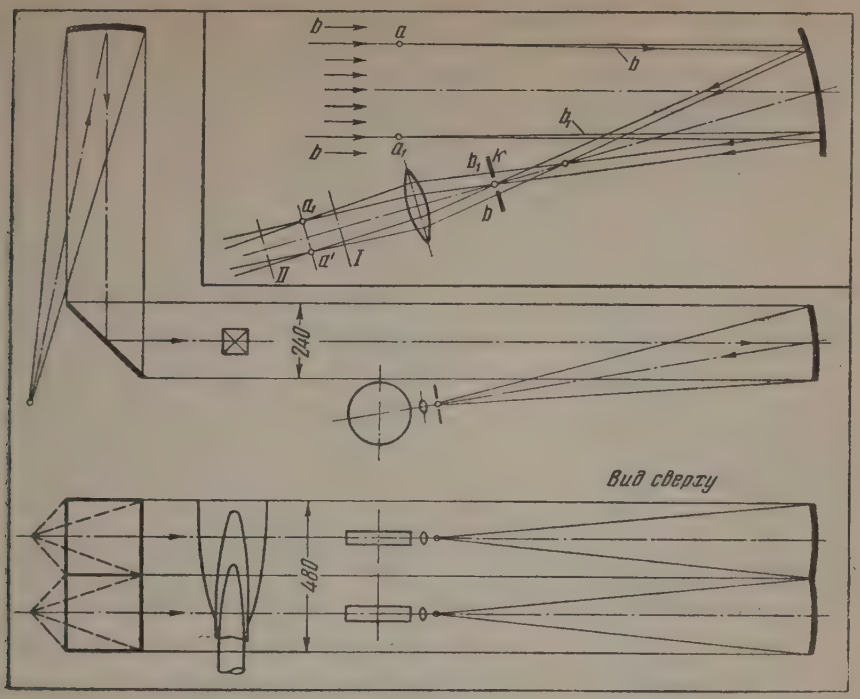
* Эти опыты проведены Ю. А. Бохоном.



Фиг. 3. Фотография пламени бензино-воздушной смеси, полученная методом Теплера (один из кадров серии в 15 кадров). Степень турбулентности $\varepsilon = 1{,}7\%$



Фиг. 4. Влияние степени турбулентности на форму пламени. Прямое фотографирование пламени при постоянной скорости потока $v = 33$ *м/сек*, избытке воздуха $\alpha = 0{,}85 \div 0{,}89$ и степени турбулентности потока $\varepsilon = 1{,}7 \div 15\%$



Фиг 2. Оптическая схема для фотографирования пламени методом Теплера
Размер параллельного луча 240×480 *мм*

результаты измерений турбулентной скорости пламени u в серии колебались в пределах ±6% от среднего ее значения. Данный разброс можно объяснить влиянием отдельных выбросов очагов пламени, обусловленных наличием в пульсационном спектре пульсаций, значительно превышающих их среднее значение. Применение метода Теплера позволяет точно определить границы внутренней и внешней образующих зоны горения, а тем самым и величину $u_т$.

Одновременно с серийным фотографированием методом Теплера производилось прямое фотографирование с выдержкой в 5 *мсек*. Серия снимков прямого фотографирования, проведенная при постоянной температуре и постоянной скорости потока, равной $v=$ 33 *м/сек*, но переменной степени турбулентности, приведена на фит. 4. Эти снимки могут служить для качественного объяснения исследуемого явления, количественные значения определяются по серийным фотографиям.

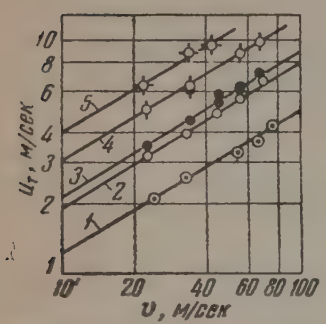
Основная серия опытов проведена при постоянном избытке воздуха ($\alpha \approx 0{,}8$), скорости потока на выходе из горелки $v=22$—76 *м/сек*, температуре бензино-воздушной смеси $T=440+470°$ К и степени турбулентности потока $\varepsilon=1{,}7+15{,}0\%$.

Результаты серии опытов, проведенных при постоянной степени турбулентности, примерно при постоянных температуре и избытке воздуха, хорошо описываются следующей зависимостью:

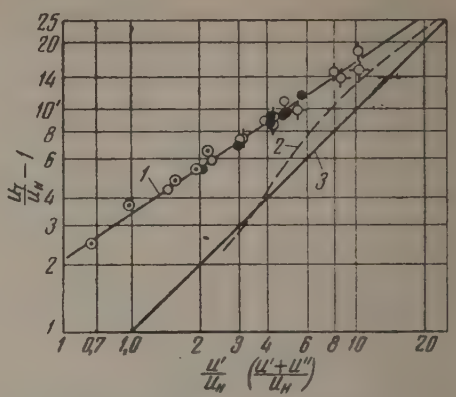
$$u_т = kv^{0{,}6}. \qquad (4)$$

Для всей серии опытов, при изменении степени турбулентности в пределах $\varepsilon=1{,}7+15\%$, получено семейство кривых (фиг. 5), где большей степени турбулентности соответствует большее значение $u_т$. Все семейство кривых описывается зависимостью (4), где коэффициент k является функцией степени турбулентности $k=f(\varepsilon)$. Полученное семейство кри-

вых показывает, что при горении в различных горелках или топочных устройствах скорость потока или критерий Рейнольдса не являются обобщающими параметрами при исследовании турбулентной скорости пламени. Зависимость коэффициента k в формуле (4) от степени турбулентности ε показывает, что таким обобщающим параметром является пульсационная составляющая потока, равная $u' = \frac{\varepsilon \cdot v}{100}$.



Фиг. 5. Семейство кривых турбулентной скорости пламени $u_т$ в зависимости от скорости потока v и степени турбулентности:
1 — $\varepsilon = 1{,}7$ %; *2* — $\varepsilon = 4$%; *3* — $\varepsilon = 5$%; *4* — $\varepsilon = 8$%; *5* — $\varepsilon = 15$%



Фиг. 6. Безразмерная турбулентная скорость пламени $\frac{u_т}{u_н}$ в зависимости от безразмерной пульсации $\frac{u'}{u_н}$: кривая *1* — $\frac{u_т}{u_н} - 1 = f\left(\frac{u'}{u_н}\right)$; кривая *2* — $\frac{u_т}{u_н} - 1 = f\left(\frac{u'+u''}{u_н}\right)$; кривая *3* — $\frac{u_т}{u_н} - 1 = \frac{u'+u''}{u_н}$

Результаты обработки опытов приведены на фиг. 6. Кривая *1*, где пульсационная составляющая потока принята равной среднеквадратичной пульсации набегающего потока, описывается зависимостью следующего вида:

$$\frac{u_т}{u_н} = 1 + 3{,}4\left(\frac{u'}{u_н}\right)^{2/3} \tag{5}$$

или

$$\frac{u_т}{u_н} = 1 + k_1 \frac{u'}{u_н}, \tag{6}$$

где

$$k_1 = 3{,}4\left(\frac{u_н}{u'}\right)^{1/3}. \tag{7}$$

Теоретическая зависимость турбулентной скорости пламени с учетом турбулентности, генерированной пламенем, имеет следующий вид:

$$\frac{u_т}{u_н} = 1 + \frac{u'}{u_н} + \frac{u''}{u_н} \tag{8}$$

или в полном виде

$$\frac{u_т}{u_н} = 1 + \frac{u'}{u_н} + \frac{\pi - 1}{\sqrt{3}}\left[1 - \left(\frac{u_н}{u_н + u'}\right)^2\right]^{0,5}. \tag{9}$$

На фиг. 6 кривая *2*, нанесенная пунктиром, соответствует средним значениям экспериментальных данных, обработанных с учетом турбулентности, генерированной пламенем. Кривая *3* построена по теоретической зависимости (8). Рассматривая кривые *2* и *3* фиг. 6, можно заметить, что при учете турбулентности, генерированной пламенем, экспериментальные данные значительно приближаются к теоретическим. В этом случае теоретическое значение суммарных пульсаций $\frac{u'}{u_н} + \frac{u''}{u_н}$ меньше пульсаций, участвующих в переносе пламени, найденных опытным путем, на величину k_2.

В табл. 4 приведены экспериментальные значения турбулентной скорости пламени $\frac{u_т}{u_п}$, подсчитанные по зависимости (5) и значения коэффициентов k_1 и k_2.

Таблица 4

$u'/u_н$	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	10	15	20	30
$u_т/u_н$	3,21	4,4	6,57	8,28	9,8	11,2	17,2	22,3	26,7	34,8
k_1	4,4	3,4	2,7	2,35	2,1	2,0	1,6	1,37	1,25	1,09
k_2	0,8	0,98	1,17	1,23	1,27	1,28	1,25	1,18	1,12	1,02

Большие поправочные коэффициенты k_1, особенно в области $\frac{u'}{u_н} \approx 1$, где пульсации, участвующие в переносе пламени, в 3,4 раза превышают измеренные пульсации в набегающем потоке, являлись основанием для утверждений, что теория переноса пламени нормальной скоростью и пульсациями потока не имеет подтверждения опытом. При учете турбулентности, генерированной пламенем $\frac{u''}{u_н}$, суммарное значение пульсаций $\frac{u'}{u_н} + \frac{u''}{u_н}$ с точностью до коэффициента k_2, т. е. до 28% в своем максимальном отклонении, имеет согласие с опытом. Экспериментальная зависимость (8) отличается от теоретической зависимости (8) на величину k_2 и имеет следующий вид:

$$\frac{u_т}{u_н} = 1 + k_2\left[\frac{u'}{u_н} + \frac{u''}{u_н}\right], \qquad (10)$$

где k_2 — из табл. 4.

Турбулентность, генерированная пламенем при $\frac{u'}{u_н} > 5$, достигает предельной постоянной величины, равной $\frac{u''}{u_н} = \frac{\pi - 1}{\sqrt{3}}\text{const}$. Для бензино-воздушной смеси: $\alpha = 0{,}8$; $T = 450°$ К; $\pi = 5{,}8$; $\frac{u'}{u_н} > 5$; турбулентная скорость пламени равна:

$$u_т = u_н + k_2[u' + 2{,}8\,u_н]. \qquad (11)$$

Изложенные опыты проведены в условиях горения бензино-воздушных смесей, близких к $\alpha = 0{,}8$, и примерно постоянной нормальной скорости пламени. В дальнейшем намечено проведение опытов в условиях широкого изменения нормальной скорости пламени, температуры и давления, при измерении среднего значения пульсации в набегающем потоке, действующих на передний фронт пламени.

ВЫВОДЫ

1. При учете суммарной турбулентности изотермического набегающего потока и генерированной пламенем опытные данные довольно близки к теоретическим, что подтверждают физические представления Дамкелера и Щёлкина о переносе пламени в турбулентном потоке пульсациями потока и нормальной скоростью пламени.

2. Прямая зависимость турбулентности, генерированной пламенем, от нормальной скорости горения увеличивает значение последней в переносе пламени в турбулентном потоке.

3. Турбулентная скорость распространения пламени определяется максимальной скоростью очагов пламени относительно горючей смеси.

4. Выступающие навстречу свежей горючей смеси очаги образовывают передний фронт пламени, от которых, как от источников воспламенения, происходит дожигание смеси в зоне горения по искривленной пульсациями поверхности пламени.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
6.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Михельсон, Собр. соч. Изд. «Новый агроном», М., 1930, стр. 104
2. G. Damkahler, Zeit Elektrochem. **46**, s. 601 (1940).
3. К. И. Щёлкин, Ж. техн. физики, **13**, 520 (1943).
4. Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий, Турбулентное и гетерогенное горение, Ред.-изд. отд. Моск. механического ин-та, М., 1947.
5. D. T. Williams, L. M. Bollinger, Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, Baltimore, 1949, стр. 176.
6. B. Karlovitz, D. W. Denniston, F. E. Wells, J. Chem. Phys. **19**, p. 541 (1951).
7. D. B. Leason. Fuel, **30**, 233 (1951).
8. A. Scurlock, J. Grover, Fourth Symposium (International) on Combustion (Combustion and Detonation Waves). Baltimore, 1953, стр. 645.
9. А. В. Талантов, Тр. Казанского авиационного ин-та, Казань, 1956, **31**, стр. 157.
10. M. Summerfield, S. N. Reiter, V. Kebely, R. Mascolo, Jet Propulsion, **25**, стр. 377 (1955).
11. Е. С. Щетников, Сб. О турбулентном горении гомогенной смеси. Оборонгиз, М., 1956, стр. 50.
12. Я. Б. Зельдович, Ж. техн. физики, **14**, стр. 162 (1944).
13. U. Neuberf, Zeit. Techn. Phys. **24**, 179 (1943).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

Е. Т. ДЕНИСОВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ МЕЖДУ ПЕРЕКИСНЫМ РАДИКАЛОМ И МОЛЕКУЛАМИ С ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Многочисленные радикальные и цепные реакции протекают с участием свободных атомов и радикалов, обладающих высокой реакционной способностью. Высокая реакционная способность свободных радикалов связана с наличием у них одного неспаренного электрона. В настоящее время известны два типа реакций между свободными радикалами и молекулами [1]. С молекулами, обладающими кратной связью, свободные радикалы легко вступают в реакцию присоединения. Например, при окислении углеводородов имеет место реакция: $R^{\cdot} + O=O \rightarrow ROO^{\cdot}$.

Другим типом реакций являются реакции обмена, например

$$RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow {}^{\cdot}ROOH + R^{\cdot}.$$

В обоих типах реакций происходит разрыв одних и образование других химических связей. Теоретически возможен еще один тип химического взаимодействия между свободным радикалом и некоторыми молекулами — образование химической связи без разрыва связей в молекуле, комплексообразование. Возможность комплексообразования между свободным радикалом и молекулой определенного химического соединения логично вытекает из факта существования межмолекулярных комплексов и из химической ненасыщенности свободных радикалов. Если в образовании комплексов между противоположно заряженными ионами и между ионами и полярными молекулами большую роль играют силы электростатического притяжения, то в образовании межмолекулярных комплексов главную роль играет донорно-акцепторное взаимодействие электронных оболочек двух молекул, образующих межмолекулярную связь [2]. В настоящее время известны многочисленные примеры химического взаимодействия между валентнонасыщенными молекулами. Этот факт и наличие у свободных радикалов одного неспаренного электрона говорят о реальной возможности аналогичного химического взаимодействия между некоторыми молекулами и свободными радикалами. Наиболее благоприятные возможности для такого взаимодействия молекул и свободных радикалов существуют в жидкой фазе.

Широко распространенным случаем химического взаимодействия между молекулами является образование межмолекулярной водородной связи. В бифункциональных органических соединениях возможно образование внутримолекулярной водородной связи. Молекулярную водородную связь образуют такие гидроксилсодержащие вещества, как вода, спирты, кислоты. Именно эти вещества образуются в ходе реакций жидкофазного окисления органических веществ молекулярным кислородом, протекающих с участием перекисных свободных радикалов. Наличие в окисляющейся системе перекисных свободных радикалов и склонных к образованию молекулярной водородной связи гидроксилсодержащих молекул естественно, ставит вопрос о возможности химического взаимодействия

между ними с образованием свободнорадикальной водородной связи ROO·...HOX, где X может быть H, R, RCO, RO. Молекулярная водородная связь O — H ...O образуется между атомом H и валентнонасыщенным атомом O, входящим в состав воды, гидроперекиси, спирта, кислоты. Хотя атом H в гидроксиле несет остаточный положительный заряд, а кислородный атом несет остаточный отрицательный заряд, молекулярная водородная связь образуется не столько за счет электростатического притяжения этих атомов, сколько за счет взаимодействия электронов атома кислорода с атомом водорода [3]. Поэтому следует ожидать, что наличие неспаренного электрона у перекисного радикала должно привести к образованию более прочной связи ROO·...HOX, нежели молекулярная водородная связь O...HOX. Таким образом, образование радикальной водородной связи теоретически вполне возможно. Принципиальное отличие такой радикальной водородной связи от связи молекулярной будет заключаться в следующем. Молекулярная водородная связь образуется в результате взаимодействия с атомом водорода электронов валентнонасыщенного атома кислорода. Радикальная водородная связь будет образовываться прежде всего за счет взаимодействия с атомом водорода неспаренного электрона, имеющегося у свободного перекисного радикала. Радикальная водородная связь может образоваться как между свободным радикалом и молекулой, так и внутри свободного радикала, если у него имеется гидроксильная группа и геометрически возможно взаимодействие между группами O—O· и O—H.

Непосредственное экспериментальное обнаружение радикальной водородной связи встречает огромные трудности, связанные с чрезвычайно малой концентрацией перекисных радикалов в реакции окисления. Это обстоятельство заставляет искать иные, непрямые, способы обнаружения радикальной водородной связи. Как было показано в работах Эмануэля и сотрудников [4], молекулярная водородная связь в определенных условиях может проявляться кинетически. Поэтому естественно ожидать, что и радикальную водородную связь можно обнаружить кинетически, построив определенным образом эксперимент.

Скорость реакции окисления определяется концентрацией и активностью свободных радикалов. В присутствии вещества с гидроксильной группой, например воды, должно происходить образование радикалов-комплексов по обратимой реакции

$$RO_2^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows RO_2^{\cdot} \ldots H_2O \qquad (1)$$

В образовавшемся радикале-комплексе свободная валентность в какой-то степени насыщается за счет химической связи с молекулой, и поэтому радикал-комплекс должен быть менее активным, нежели свободный перекисный радикал. Следовательно, в присутствии воды часть перекисных радикалов превращается в менее активные радикалы-комплексы, что должно уменьшить скорость реакции продолжения цепи. Уменьшение скорости реакции продолжения цепи в сложной цепной реакции можно обнаружить следующим образом: можно проводить окисление, создавая постоянную скорость инициирования свободных радикалов в опытах без гидроксильного вещества и с введением такого вещества и измерять скорость реакции. Другой способ заключается в том, что в развившейся реакции окисления определяется скорость окисления v и методом ингибирования скорость инициирования цепей w. Так как $v = k[RH]n$, а концентрация свободных радикалов n при квадратичном обрыве цепей в жидкофазной реакции $n \sim \sqrt{w}$, то величина $v/\sqrt{w}$ и будет характеризовать собой скорость реакции продолжения цепи (или суммарную активность свободных радикалов в реакции). Проводя опыты без гидроксильного вещества и с добавкой такого вещества в окисляющуюся систему, можно установить, изменяется от этого суммарная активность радикалов

или остается неизменной. Этот последний способ был использован в настоящей работе.

При выборе вещества, способного образовать водородную связь с перекисным радикалом, необходимо учесть следующее. Суммарная активность радикалов в реакции может уменьшаться не только из-за образования радикалов-комплексов, но и в результате реакции радикалов с молекулами введенного вещества и вытекающего из такой реакции изменения состава радикалов [5]. Поэтому для кинетического обнаружения водородной связи и однозначной интерпретации полученных результатов необходимо взять вещество, не способное вступать в реакцию обмена с радикалом $ROO^{\cdot}$. Именно из этих соображений нельзя брать такие вещества, как спирты, кислоты, гидроперекиси, так как перекисные радикалы будут с ними реагировать, изменится состав радикалов и полученные результаты не удастся однозначно интерпретировать. Наиболее подходящим веществом для обнаружения радикальной водородной связи является вода. Связь О — Н в молекуле воды очень прочная — 118 *ккал/моль*. Для разрыва этой связи перекисным радикалом необходимо преодоление весьма большой энергии активации в 32 *ккал/моль*. Поэтому введение воды в реакцию окисления практически не изменит состава радикалов. Кроме того, если даже и допустить частичную подмену перекисных радикалов гидроксильными, то это может только ускорить реакцию продолжения цепи, так как гидроксильные радикалы гораздо активнее перекисных. Таким образом, уменьшение скорости реакции продолжения цепи в реакции окисления после введения воды, если оно действительно будет иметь место, может быть только результатом образования радикалов-комплексов через посредство радикальной водородной связи.

В качестве окисляющегося вещества углеводороды не годятся, так как они практически не смешиваются с водой. Спирты сами способны образовывать водородную связь, и это может полностью затушевать влияние воды. Поэтому в качестве окисляющегося вещества был взят легко окисляющийся циклогексанон. Циклогексанон растворяет в себе значительные количества воды и окисляется при достаточно низкой температуре. Весьма существен также и тот факт, что в результате его окисления вода образуется в очень небольшом количестве. Основной путь окисления циклогексанона — образование адипиновой кислоты — протекает без образования воды:

$$C_6H_{10}O + 1^1/_2O_2 \rightarrow HOOC(CH_2)_4COOH.$$

Адипиновая кислота в ходе реакции постепенно подвергается окислительному декарбоксилированию:

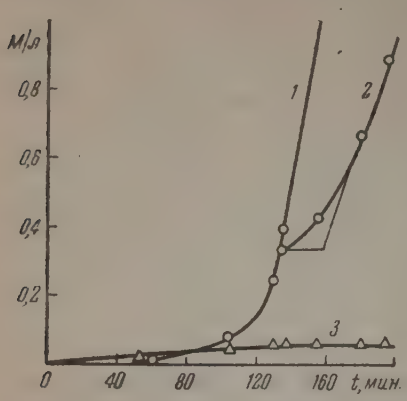
$$HOOC(CH_2)_4 \cdot COOH + 1^1/_2O_2 \rightarrow HOOC(CH_2)_3COOH + CO_2 + H_2O.$$

Молекулярными промежуточными продуктами при окислении циклогексанона являются α-кетогидроперекись и полуальдегид адипиновой кислоты [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по выяснению влияния воды на скорость реакции продолжения цепи проводились следующим образом. Свежеперегнанный циклогексанон в количестве 160 *мл* без воды или с добавкой нескольких объемных процентов воды окислялся в автоклаве с мешалкой при 120° смесью азота и кислорода в отношении 1 : 1, пропускавшейся со скоростью 30 *л/час* и давлении в автоклаве 10 *атм*. По ходу опыта отбирались пробы окисленного циклогексанона и анализировались на содержание гидро-

перекиси (йодометрически) и кислоты. В развившуюся реакцию вводился ингибитор α-нафтол. Концентрация ингибитора в момент его ведения в зону реакции составляла 11 *мМ/л*. По изменению кинетической кривой накопления кислоты после введения ингибитора определялся период торможения реакции введенным α-нафтолом $t_{инг}$. Так как одна молекула ингибитора обрывает обычно две цепи, то скорость инициирования цепей в момент введения ингибитора $w = \frac{2[\text{In H}]_0}{t_{инг}} = \frac{22}{t_{инг}}$ *мМ/л · мин*. Скорость образования кислоты v в момент введения ингибитора находилась по кинетической кривой ее образования. На фиг. 1 показан ход кинетических кривых накопления гидроперекиси и кислоты при окислении циклогексанона до и после введения ингибитора. Из фиг. 1 видно, что ингибитор не останавливает реакцию полностью, а лишь замедляет ее в течение некоторого периода времени. Это связано с очень высокой скоростью инициирования цепей. На фиг. 1 показано линиями, как находился отрезок времени $t_{инг}$. По своему физическому смыслу это тот отрезок времени, за который ингибитор исчезал бы полностью, если бы все свободные радикалы реагировали только с молекулами ингибитора. В таблице приведены результаты, полученные в настоящих опытах.



Фиг. 1. Окисление циклогексанона при 120° и 10 *атм*:

1 — кинетическая кривая образования кислот; *2* — кинетическая кривая образования кислот после введения ингибитора; *3* — кинетическая кривая накопления гидроперекиси

Как видно из таблицы, введение воды заметно снижает суммарную активность радикалов, характеризуемую величиной $v/\sqrt{w}$. Таким образом, полученные экспериментальные результаты качественно подтверждают предположение об образовании радикальной водородной связи и ее кинетическом проявлении.

Рассмотрим вопрос о количественной зависимости суммарной активности радикалов от концентрации введенной воды. В присутствии воды (или другого гидроксильного вещества) часть радикалов $ROO^{\cdot}$ в результате равновесной реакции (1) превращается в радикалы-комплексы $ROO^{\cdot}...H_2O$. Эти радикалы-комплексы представляют собой свободные радикалы, менее активные, чем радикалы $ROO^{\cdot}$, но, вообще говоря, способные вступить в реакцию продолжения цепи. Обозначим константу скорости реакции продолжения цепи для радикалов-комплексов через k'. Следовательно, в присутствии воды при образовании радикалов-комплексов для скорости цепной реакции окисления следует написать уравнение:

Таблица

Влияние воды на активность радикалов в реакции окисления циклогексанона

H_2O в %	v в *мМ/л · мин*	w в *мМ/л · мин*	$v/\sqrt{w}$
0	35	0,91	37
1,9	8,7	0,63	11
3,8	10,3	0,88	11
6,2	6,5	0,52	9
9,4	5	0,36	8,3

$$v = -\frac{d[\text{RH}]}{dt} = k[\text{RH}][\text{RO}_2^{\cdot}] + k'[\text{RH}][\text{RO}_2^{\cdot}...\text{H}_2\text{O}].$$

Можно допустить, что скорость рекомбинации свободных радикалов заметно не меняется в присутствии радикалов-комплексов. Такое допущение весьма вероятно, так как рекомбинация протекает практически без энергии актива-

ции и не зависит от активности свободных радикалов. В этом случае можно написать, что $n = \sqrt{\frac{w}{k_p}}$, где k_p — константа скорости рекомбинации перекисных радикалов и $n = [RO_2^{\cdot}] + [RO_2 \ldots H_2O]$. Так как в силу равновесия 1) $[RO_2^{\cdot} \ldots H_2O] = K[H_2O][RO_2^{\cdot}]$, где K — константа равновесия, то

$$[RO_2^{\cdot}] = \frac{n}{1 + K[H_2O]} \quad v = \left(\frac{k}{1 + K[H_2O]} + \frac{k'K[H_2O]}{1 + K[H_2O]}\right)[RH]\sqrt{\frac{w}{k_p}},$$

откуда

$$\frac{v}{\sqrt{w}} = \frac{1 + \alpha[H_2O]}{1 + K[H_2O]} \cdot \text{const},$$

где

$$\alpha = \frac{k'}{k}K, \quad \text{const} = \frac{k[RH]}{\sqrt{k_p}}$$

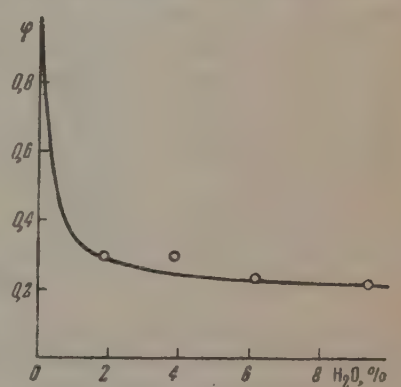
в отсутствие воды $\frac{v}{\sqrt{w}} = \text{const}$.

Изменение активности радикалов в результате введения воды можно характеризовать отношением:

$$\varphi = \left(\frac{v}{\sqrt{w}}\right)_{H_2O} : \left(\frac{v}{\sqrt{w}}\right) = \frac{1 + \alpha[H_2O]}{1 + K[H_2O]}. \qquad (2)$$

Из этой формулы видно, что с увеличением концентрации воды величина φ должна уменьшаться, стремясь к предельному значению, равному $\varphi_{min} = \frac{k'}{k}$. Если концентрация воды мала, или равновесие сдвинуто влево (мало K), то $v/\sqrt{w}$ практически остается постоянным. Так как образование радикальной водородной связи протекает с выделением энергии, то с повышением температуры K будет уменьшаться, и, соответственно, будет уменьшаться влияние радикальной водородной связи на кинетику реакции. При достаточно высоких температурах это влияние совсем исчезнет.

На фиг. 2 полученные экспериментальные данные сопоставлены с теоретической кривой, построенной по формуле (2). Ход теоретической кривой удовлетворительно совпадает с точками, полученными экспериментально. Таким образом, кинетическое изучение влияния воды на активность перекисных радикалов в реакции окисления циклогексанона приводит к результатам, которые хорошо совпадают с предположением об образовании водородной связи между перекисным радикалом и молекулой воды.



Фиг. 2. Уменьшение скорости реакции продолжения цепи в присутствии воды. Точками нанесены экспериментальные данные. Кривая рассчитана по формуле: $\varphi = \frac{1 + 0{,}8[H_2O]}{1 + 4[H_2O]}$

Предположение об образовании радикалов-комплексов типа $RO_2^{\cdot}...HOR$, имеет существенное значение для изучения кинетики цепных реакций жидкофазного окисления органических соединений и, в частности, углеводородов. В ходе такой реакции образуются и накапливаются различные гидроксилсодержащие продукты, такие как вода, спирты, кислоты. Образуя с перекисными радикалами комплексы, они замедляют реакцию окисления. Следовательно, образование радикальной водород-

ной связи является одной из возможных причин самоторможения процессов окисления. Если радикальная водородная связь образуется между перекисным радикалом и молекулой, имеющей гидроксильную группу, то вполне возможно образование аналогичной связи и для таких радикалов, как алкоксильный, гидроксильный, феноксильный и радикал HO_2.

К возможности комплексообразования между свободными радикалами и молекулами можно подойти теоретически и с несколько иной точки зрения. Известно, что свободные радикалы, как частицы с высокой химической энергией, стремятся к стабилизации, сопровождающейся выделением энергии. Стабилизация свободных радикалов может осуществляться различными путями. Если в составе свободного радикала имеются π-электроны двойной связи или бензольного кольца, с которыми может взаимодействовать электрон свободной валентности, то происходит «внутрирадикальная» стабилизация свободной валентности. Возможно полное насыщение свободной валентности, когда реагируют друг с другом два свободных радикала с образованием молекулярных продуктов. Образование комплекса между молекулой и свободным радикалом представляет собой также один из способов стабилизации свободной валентности. В таком комплексе химическая энергия неспаренного электрона в какой-то степени расходуется на образование связи в комплексе, что и приводит к частичной стабилизации свободной валентности. Поскольку в таком комплексообразовании участвует молекула, то налицо возможность специфического влияния того или иного растворителя на реакционную способность данного свободного радикала. Весьма вероятно, что влияние растворителя на скорость цепной или радикальной реакции в отдельных случаях связано с таким комплексообразованием.

ВЫВОДЫ

1. Обосновано предположение о возможности образования радикальной водородной связи между перекисным радикалом и молекулами с гидроксильной группой. Образование таких связей в условиях реакции окисления должно уменьшить скорость реакции продолжения цепи.

2. На примере окисления циклогексанона при помощи метода ингибирования по ходу реакции экспериментально установлено замедляющее действие воды на скорость реакции продолжения цепи, что подтверждает образование водородной радикальной связи в этой системе.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
31.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954.
2. А. Н. Теренин. Успехи химии **24**, 121 (1955).
3. Н. Д. Соколов, Успехи физ. наук **57**, 205 (1955).
4. Д. Г. Кнорре и Н. М. Эмануэль, Успехи химии **24**, 275 (1955).
5. Е. Т. Денисов, Ж. физ. химии **31**, 1481 (1957).
6. W. Pritzkow, Ber. **87**, 1668 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

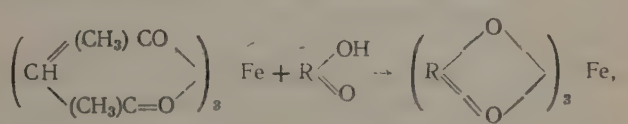
1960, № 1

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, Э. М. БРАЙНИНА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В РЯДУ КЛЕШНЕОБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Обменные реакции клешнеобразных соединений металлов изучены на единичных примерах. В предыдущих сообщениях [1—3] нами было показано, что клешнеобразные соединения циркония способны к обменным реакциям; были изучены обменные реакции тетраацетилацетоната циркония и хлористого триацетилацетоната циркония с бензоилацетоном, салициловым альдегидом, ацетоуксусным эфиром и спиртами. При этом наблюдался обмен остатков ацетилацетона на другие клешнеобразные группы или алкоксилы, даже когда это было связано с изменением координационного числа циркония. Имеется упоминание в патентной литературе [4] о получении окрашенных высокоплавких полимеров при сплавлении ацетилацетонатов двухвалентных металлов с тетракетонами и последующей отгонкой ацетилацетона.

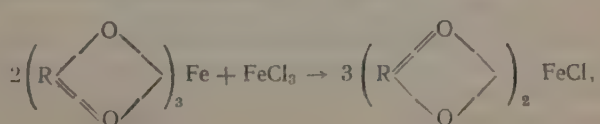
По аналогии с реакциями, изученными нами в ряду клешнеобразных соединений циркония, были исследованы обменные реакции клешнеобразных соединений железа. Найдено, что триацетилацетонат железа вступает в обменное разложение с бензоилацетоном и салициловым альдегидом при нагревании в вакууме по схеме



где — бензоилацетон или салициловый альдегид.

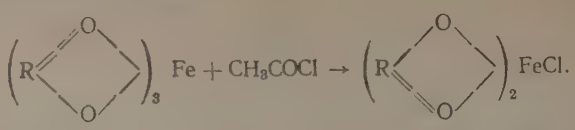
Реакция, обратная диспропорционированию, осуществленная для клешнеобразных соединений циркония на примерах взаимодействия тетраацетилацетоната циркония и тетрабензоилацетоната циркония с соответствующими динитра-

тами оказалась применимой и для клешнеобразных соединений железа. Так, при взаимодействии триацетилацетоната железа и трибензоилацетоната железа с безводным хлорным железом в среде бензола при нагревании получены соответствующие монохлориды по схеме



где — остаток ацетилацетона или бензоилацетона.

Строение полученных монохлоридов, ранее не описанных, было доказано их синтезом из триацетилацетоната железа и трибензоилацетоната железа и хлористого ацетила по схеме



Интересно отметить, что в хлористом ацетилацетонате железа ацетилацетонатные группы способны к обмену на бензоилацетонатные при действии бензоилацетона

$$(C_5H_7O_2)_2FeCl + 2C_{10}H_{10}O_2 \rightarrow (C_{10}H_9O_2)_2FeCl + 2C_5H_8O_2.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проведены в условиях, исключающих доступ влаги воздуха, и с сухими веществами.

Взаимодействие ацетилацетоната железа с бензоилацетоном. К бензольному раствору 2,76 *г* (0,017 *М*) бензоилацетона добавлен 1 *г* (0,0028 *М*) ацетилацетоната железа в 2 *мл* бензола. Из реакционной смеси при нагревании до 50—55° при 120—130 *мм* давления медленно идет отгонка ацетилацетона и бензола. Добавление бензола и последующая отгонка смеси бензола и выделяющегося ацетилацетона проведены многократно в течение 10 час. до получения отрицательной пробы с хлорным железом на присутствие ацетилацетона в отгоне. Твердый остаток, полученный после отгонки следов растворителя при 40° и 1 *мм* давления, был тщательно отмыт горячим этиловым спиртом от непрореагировавшего бензоилацетона и ацетилацетоната железа, затем промыт петролейным эфиром и высушен на фильтре в токе сухого воздуха в течение одного часа. Сырой продукт весил 1,3 *г*, что составляет 85% от теорет. После перекристаллизации из бензола вещество плавится * при 222—224°. Литературные данные [5]: т. пл. 224°. Найдено: C 66,77; 66,92; H 5,09; 5,19; Fe 10,44; 10,54%. $(C_{10}H_9O_2)_3Fe$. Вычислено: C 66,79; H 5,04; Fe 10,36%.

Взаимодействие ацетилацетоната железа с салициловым альдегидом. Ацетилацетонат железа (1 *г*) растворен в 20 *мл* салицилового альдегида. Реакция проведена при 40 *мм* давления и нагревании. По мере отгонки ацетилацетона и избытка салицилового альдегида было добавлено еще 15 *мл* салицилового альдегида. Общая продолжительность реакции составляет 8—9 час. Полученный продукт был высажен петролейным эфиром из бензольного раствора, промыт и высушен. Полученное соединение прочно связывает следы салицилового альдегида и растворителя, от которого его с большим трудом удается освободить сушкой в вакуум-пистолете при 1 *мм* давления. Вес продукта 0,9 *г*, что соответствует 76% от теорет. Перекристаллизованное из смеси бензола и петролейного эфира вещество плавится при 183—185° с предварительным разрыхлением. Найдено: C 60,50; 60,25; H 3,87; 3,78; Fe 12,77; 12,98%. $(C_5H_7O_2)_3Fe$. Вычислено: C 60,16; H 3,61; Fe 13,33%.

Взаимодействие триацетилацетоната железа и хлорного железа. Раствор 0,48 *г* (0,0029 *М*) безводного хлорного железа в 1,50 *мл* абсолютного этилового спирта соединен с раствором 2,06 *г* (0,0058 *М*) триацетилацетоната железа в 7 *мл* бензола. Реакционную смесь нагре-

* Температуры плавления этого и других веществ определялись в запаянных капиллярах.

вали при 40° и перемешивании в течение 3,5 час. После фильтрации раствора и отгонки растворителя сухой кристаллический осадок весил 2,5 *г*. Продукт был очищен переосаждением петролейным эфиром из бензольного раствора и последующей перекристаллизацией из бензола; плавится при 193—194° с предварительным разложением. Найдено: C 41,45; 41,39; H 4,84; 5,07; Fe 19,14; 19,46; Cl 12,08; 12.36%. $(C_5H_7O_2)_2FeCl$. Вычислено: C 41,46; H 4,87; Fe 19,30; Cl 12,25%.

Хлористый диацетилацетонат железа представляет собой гигроскопическое, темно-красное кристаллическое вещество; оно легко растворимо в спирте, хлороформе, хуже — в бензоле, трудно растворимо в серном эфире, не растворимо в петролейном эфире.

Взаимодействие триацетилацетоната железа с хлористым ацетилом. К раствору 3,53 *г* (0,01 *М*) триацетилацетоната железа в 5 *мл* бензола прилит постепенно при охлаждении раствор 0,78 *г* (0,01 *М*) хлористого ацетила в 2 *мл* бензола, затем смесь была нагрета в течение 3 час. при 85—90°. Кристаллы, выпавшие при охлаждении прозрачного раствора, были отфильтрованы, промыты петролейным эфиром и высушены. Вес сырого продукта составил 1,3 *г*, что соответствует выходу в 45% от теорет. Перекристаллизованный из бензола продукт плавится при 193—194°. Проба смешанного плавления с веществом, полученным, как описано в предыдущем опыте, не показала депрессии. Найдено: C 41,34; 41,50; H 4,92; 4,80; Fe 18, 96; 19,20; Cl 12,57; 12,56%. $(C_5H_7O_2)_2FeCl$. Вычислено: C 41,46; H 4,87; Fe 19,30; Cl 12,25%.

Получение хлористого дибензоилацетоната железа. а) Из хлористого диацетилацетоната железа. Смесь 1,62 *г* (0,01 *М*) бензоилацетона в 1 *мл* бензола и 1,45 *г* (0,005 *М*) хлористого диацетилацетоната железа в 2 *мл* бензола нагрета до 50° при 100 *мм* давления, при этом происходит медленная отгонка ацетилацетона и бензола. Добавление бензола в реакционную смесь и отгонка повторены многократно до исчезновения окрашивания с хлорным железом в отгоне, на что потребовалось 45 час. Растворитель был отогнан при 40—45° и при пониженном давлении. После перекристаллизации из бензола выделено 1,05 *г* вещества, что соответствует 50% от теорет. Продукт плавится при 199—200° (с разложением). Найдено: C 58,19; 58,12; H 4,44; 4,41; Fe 13,87; 13,81; Cl 8,41; 8,74%.

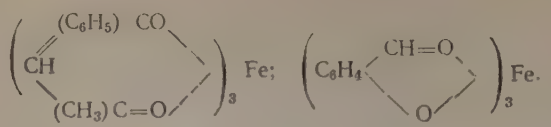
Хлористый дибензоилацетонат железа представляет собой темно-красное кристаллическое вещество, легко растворимое в бензоле и спирте; не растворимое в петролейном эфире и серном эфире.

б) Взаимодействие трибензоилацетоната железа и хлорного железа. Смесь трибензоилацетоната железа 2,15 *г* (0,004 *М*) и безводного хлорного железа 0,32 *г* (0,002 *М*) в растворе бензола перемешивали в течение 3,5 час. при 45—50°. После обычной обработки получен 1 *г* вещества, что соответствует 40% от теорет. Дважды перекристаллизованный продукт плавится при 198—199° с разложением. Найдено: C 58,15; 58,00; H 4,52; 4,35; Fe 13,75; 13,39; Cl 8,23; 8,21%. $(C_{10}H_9O_2)_2FeCl$. Вычислено: C 58,05; H 4,38; Fe 13,51; Cl 8,57%.

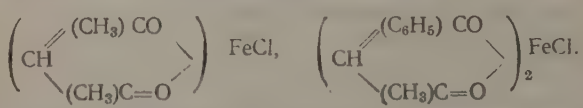
в) Действие хлористого ацетила на трибензоилацетонат железа. Бензольный раствор 2,69 *г* (0,005 *М*) бензоилацетоната железа и 0,39 *г* (0,005 *М*) хлористого ацетила были нагреты в течение 3 час. Реакционная смесь отфильтрована; из прозрачного фильтрата при стоянии выпали кристаллы. Промытый бензолом и петролейным эфиром кристаллический продукт плавится при 199—200° с разложением, весит 0,65 *г*, что соответствует 31% от теорет. После перекристаллизации из бензола температура плавления вещества не изменилась. Смешанные пробы данного образца с продуктами, полученными в предыдущих двух опытах, не показали депрессии температуры плавления.

ВЫВОДЫ

1. Триацетилацетонат железа вступает в обменное разложение с бензоилацетоном и салициловым альдегидом с образованием соответствующих клешнеобразных соединений железа



2. Имеет место реакция, обратная диспропорционированию между хлорным железом и триацетилацетонатом железа, а также трибензоилацетонатом железа, взятых в молярных отношениях 1 : 2, которая приводит к соответствующим монохлорпроизводным железа



3. Взаимодействие триацетилацетоната железа и трибензоилацетоната железа с хлористым ацетилом проходит с обменом одного клешнеобразного остатка на хлор.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
17.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 43.
2. Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 937.
3. Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР Отд. хим. н. 1960, 63.
4. J. P. Wilkins, E. L. Wittbekker, Амер. пат. 2659711; Nov. 17 (1953).
5. W. Wislicenus, W. Stoeber, Ber. 35, 539 (1902).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

Э. М. БРАЙНИНА, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ АЛКОКСИПРОИЗВОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ

Алкилортоцирконаты и хлористые алкоксицирконии являются мало изученными соединениями. Английские химики [1] для синтеза алкилортоцирконатов применили реакцию четыреххлористого циркония со спиртами в присутствии аммиака. При этом авторы отметили ряд недостатков этого метода, например малые выходы, трудность выделения чистого продукта и неприменимость метода для получения вторичных и третичных алкилортоцирконатов. Существенным видоизменением этого метода [2] была замена трудно очищаемого четыреххлористого циркония на легко доступный в чистом виде гексахлорцирконат пиридиния. Последний получают из четыреххлористого циркония и пиридина. В случае изопропилового спирта процесс проходит через образование двойных солей по следующей схеме

$$(C_5H_6N)_2\,ZrCl_6 + C_3H_7OH\text{-}i + NH_3 \xrightarrow{C_6H_6} [Zr\,(OC_3H_7\text{-}i)_4]_2\,C_5H_5N.$$

После двух перекристаллизаций из изопропилового спирта образуется двойное соединение состава: $Zr\,(OC_3H_7\text{-}i)_4C_3H_7OH\text{-}i$; нагреванием при 100° можно выделить чистый $Zr\,(OC_3H_7\text{-}i)_4$. Обменное разложение изопропилортоцирконатов со спиртами приводит к получению других алкилортоцирконатов

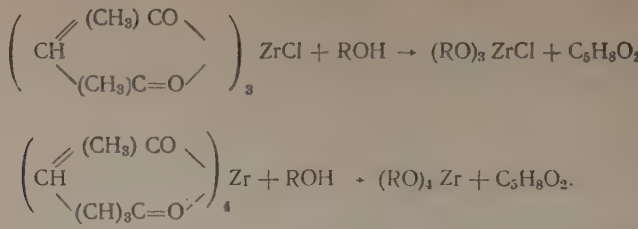
$$(C_3H_7O\text{-}i)_4\,Zr\,C_3H_7OH\text{-}i + ROH \rightarrow (RO)_4\,Zr + 5\,C_3H_7OH\text{-}i\,.$$

В 1954 г. Мехротра [3] показал, что взаимодействием сложных эфиров с этил- и изопропилортоцирконатами можно получить алкилортоцирконаты, содержащие вторичные и третичные алкоксигруппы, например по схеме

$$Zr\,(OC_3H_7\text{-}i)_4C_3H_7OH\text{-}i + CH_3COOC_4H_9\text{-}t \rightarrow Zr\,(OC_4H_9\text{-}t)_4 + CH_3COOC_3H_7\text{-}i.$$

Этими методами получены алкилортоцирконаты жирного ряда $Zr(OR)_4$, где R — радикалы от этила до н. октила, а также некоторые алкилортоцирконаты изостроения. Авторам удалось очистить низшие алкилортоцирконаты перекристаллизацией или перегонкой в вакууме, но уже гексилортоцирконат не перегоняется без разложения при 300° и 0,5 *мм*. Описанные в литературе [4] хлористые триалкоксицирконии $(RO)_3ZrCl$, где $R = CH_3$, C_2H_5, $C_3H_7\text{-}i$, $C_5H_{11}\text{-}i$, получены из алкилортоцирконатов, синтезированных вышеизложенными методами.

В настоящем сообщении мы описываем новый метод синтеза хлористых триалкоксициркониев и алкилортоцирконатов, состоящий в обменном разложении хлористого триацетилацетоната циркония, соответственно тетраацетилацетоната циркония со спиртами по схемам.



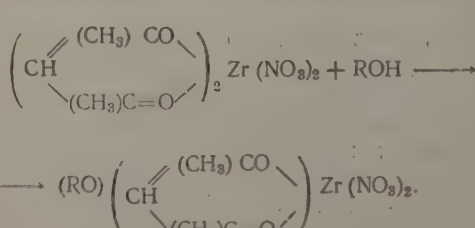
где R — алкил.

Ранее нами была описана [5] обменная реакция между тетраацетилацетонатом циркония и н. бутиловым, а также бензиловым спиртами с получением соответствующих ортоэфиров. Оказалось, что эта реакция имеет общее значение и может служить для препаративных целей. Так этим путем удалось получить также н. гексил-, н. гептил-, н. октил- и н. нонилортоцирконаты. Преимуществом этого метода является доступность тетраацетилацетоната циркония, его сравнительная устойчивость к действию влаги воздуха и легкость получения в чистом виде. В случае высших спиртов реакция заканчивается за два — три часа. Все полученные алкилортоцирконаты удалось перегнать при 10^{-5} *мм*. Аналогично взаимодействием хлористого триацетилацетоната циркония со спиртами получены хлористые три-н.пропокси-, три-н.бутокси-, три-н.гексокси-, три-н.гептокси-, три-н.октилокси- и три-н.нонилоксицирконии. Эта реакция для высших спиртов также заканчивается за 2—3 часа.

Полученные хлористые триалкоксицирконии перегнаны в высоком вакууме. Следует отметить, что при длительном нагревании в высоком вакууме синтезированные высококипящие соединения претерпевают частичное разложение, поэтому эти вещества следует перегонять небольшими порциями. Синтезированные соединения являются вязкими жидкостями, хорошо растворимыми на холоду в спирте, бензоле, петролейном эфире, серном эфире, хлороформе и других органических растворителях; вещества чувствительны к влаге воздуха.

Применение этой реакции к дихлориду диацетилацетоната циркония представлялось нецелесообразным вследствие его малой доступности. Как нами было показано ранее, значительно более доступными являются динитраты клешнеобразных соединений циркония [6]. Динитрат диацетилацетоната циркония получен из ацетилацетона и цирконилнитрата.

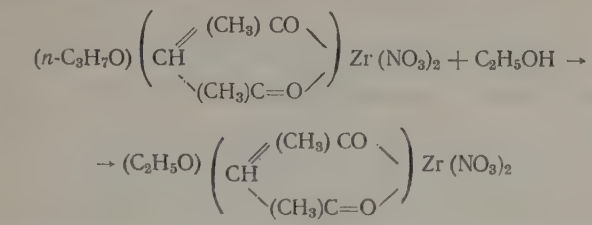
При взаимодействии динитрата диацетилацетоната циркония с н. пропиловым и н. бутиловым спиртами, в условиях реакции переэтерификации, имеет место обмен лишь одного клешнеобразного остатка на алкоксигруппу. Реакция может быть выражена схемой



где R=*n*-C_3H_7; *n*-C_4H_3

Таким образом нам удалось получить не известные ранее смешанные соединения циркония, одновременно содержащие алкоксильные и клешнеобразные группы.

Полученные смешанные динитраты алкоксиацетилацетоната циркония могут быть использованы для получения других соединений этого типа при взаимодействии с другими спиртами. Так, действием этилового спирта на динитрат н.пропоксиацетилацетоната циркония получено соответствующее этоксипроизводное по схеме



Смешанные соединения представляют собой кристаллические плавкие вещества, растворимые в обычных органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проведены в условиях, исключающих доступ влаги воздуха и с сухими веществами.

Взаимодействие ацетилацетоната циркония со спиртами

н. Гексилортоцирконат. Избыток н. гексилового спирта прибавлен к 3,25 *г* тетраацетилацетоната циркония. Реакционную смесь нагревали при 140—145° и пониженном давлении для отгонки ацетилацетона и избытка гексилового спирта; реакция продолжалась 6 час. (отрицательная проба с водным раствором хлорного железа). После удаления следов гексилового спирта при 1 *мм* и 130° получено 2,9 *г* вязкого продукта. Вещество перегнано при 10^{-5} *мм*. Найдено: C 57,90; 57,95; H 10,39; 10,19; Zr 18,07; 18,31%. $(C_6H_{13}O)_4Zr$. Вычислено: C 58,11; H 10,58; Zr 18,40%.

н. Гептилортоцирконат. Реакция между 3 *г* тетраацетилацетоната циркония и избытком н. гептилового спирта проведена при ~140° и пониженном давлении и продолжалась 3 часа. Вязкое вещество (3,1 *г*) перегнано при ~10^{-5} *мм*. Найдено: C 60,88; 60,68; H 11,16; 10,94; Zr 16,40; 16,42%. $(C_7H_{15}O)_4Zr$. Вычислено: C 60,89; H 10,96% Zn 16,53%.

н. Октилортоцирконат. Опыт проведен аналогично предыдущему. Реакция закончилась через 2 часа при 145—155° и пониженном давлении. Из 3 *г* тетраацетилацетоната циркония поплучено 3,3 *г* вязкого продукта, перегнанного при ~10^{-5} *мм*. Найдено: C 63,65; 63,30; H 11,34; 11,11%. $(C_8H_{17}O)_4$ Zr. Вычислено: C 63,19; H 11,38%.

н. Нонилортоцирконат. Опыт проведен в условиях, аналогичных предыдущим. Реакция обмена между 3,5 *г* тетраацетилацетоната циркония и избытком нонилового спирта прошла за 2,5 часа. Полученная довольно подвижная жидкость перегнана при ~10^{-5} *мм*. Найдено: C 64,88; 65,05; H 11,25; 11,11; Zr 13,45; 13,90%. $(C_9H_{19}O)_4Zr$. Вычислено: C 65,08; H 11,54; Zr 13,74%.

Взаимодействие хлористого триацетилацетоната циркония со спиртами

Хлористый три-н.пропоксицирконий. Хлористый триацетилацетонат циркония (5 *г*) и 30 *мл* н.-пропилового спирта медленно нагревали для отгонки ацетилацетона и избытка пропилового спирта. Через 8 час. проба на присутствие ацетилацетона в реакционной смеси (с водным раствором хлорного железа) дала отрицательный результат. Продукт был освобожден от следов растворителя при пониженном давлении и 70°. Получено 3,5 *г* вязкой жидкости, что соответствует количественному выходу. Вещество было перегнано при 10^{-4} *мм*. Найдено: C 35,81; 35,17;

H 6,99; 6,67; Zr 29,65; 29,77; Cl 11,89; 11,70%. $(C_3H_7O)_3ZrCl$. Вычислено: C 35,54; H 6,98; Zr 30,02; Cl 11,67%.

Хлористый три-н.бутоксицирконий. Опыт был проведен аналогично предыдущему. Из 4 *г* хлористого триацетилацетоната циркония и 30 *мл* н. бутилового спирта получено 2,5 *г* вязкого продукта, что соответствует 75% от теорет. Вещество было перегнано при 10^{-3} *мм*. Найдено: C 41,62; 41,84; H 7,41; 7,95; Zr 26,40; 26,55; Cl 10,75; 10,31%. $(C_4H_9O)_3ZrCl$. Вычислено: C 41,63; H 7,86; Zr 26,37; Cl 10,25%.

Хлористый три-н.гексоксицирконий. Хлористый триацетилацетонат циркония (3,5 *г*) залит 40 *мл* н.гексилового спирта. Реакция проведена при 118—120° и 135—140 *мм* и закончилась через 5,5 часа. Полученные 3,4 *г* вязкой массы перегнаны при $\sim 10^{-5}$ *мм*. Найдено: C 50,07; 50,24; H 8,97; 8,93; Zr 21,36; 21,17%. $(C_6H_{13}O)_3ZrCl$. Вычислено: C 50,23; H 9,14; Zr 21,21%.

Хлористый три-н.гептоксицирконий. Из 3,6 *г* хлористого триацетилацетоната циркония и н.гептилового спирта при 135—140° и 180—185 *мм* получен вязкий продукт (3,7 *г*). Реакция продолжалась 2,5 часа. Продукт перегнан при $\sim 10^{-5}$ *мм*. Найдено: C 53,25; 53,40; H 9,46; 9,65; Zr 19,75; 19,64; Cl 7,26; 7,30%. $(C_7H_{15}O)_3ZrCl$. Вычислено: C 53,39; H 9,61; Zr 19,33; Cl 7,51%.

Хлористый три-н.октилоксицирконий. Из 3 *г* хлористого триацетилацетоната циркония и 20 *мл* н.октилового спирта получено 3 *г* вязкого вещества. Реакция продолжалась 1,5 часа. Продукт перегнан при $\sim 10^{-5}$ *мм*. Найдено: C 55,70; 55,84; H 10,08; 10,12; Zr 18,54; 18,43%. $(C_8H_{17}O)_3ZrCl$. Вычислено: C 56,02; H 9,96; Zr 17,75%.

Хлористый три-н.нонилоксицирконий. Из 3 *г* хлористого триацетилацетоната циркония и 25 *мл* н.нонилового спирта получено 3,5 *г* довольно подвижного масла. Реакция продолжалась 1,5 час. Найдено: C 58,41; 58,55; H 10,22; 10,10; Zr 16,25; 16,66; Cl 6,36; 6,13%. $(C_9H_{19}O)_3ZrCl$. Вычислено: C 68,25; H 10,34; Zr 16,40; Cl 6,37%.

Взаимодействие динитрата диацетилацетоната циркония со спиртами

Динитрат н.пропоксиацетилацетоната циркония. Раствор 19,4 *г* динитрата диацетилацетоната циркония в 80 *мл* н.пропилового спирта медленно нагревали до 85—90° при 180—185 *мм* давления для отгонки смеси ацетилацетона и н.пропилового спирта. Через 8 час. в отгоне больше не обнаружено ацетилацетона. В реакционной смеси проба на ацетилацетон положительная. Дальнейшее добавление н.пропилового спирта и нагревание не приводят к полному удалению ацетилацетона. Остаток, полученный после освобождения от следов пропилового спирта, тщательно промыт холодным бензолом, затем петролейным эфиром и высушен в токе сухого воздуха. Сырой продукт весит 10 *г*, что соответствует 57% от теорет. Продукт дважды перекристаллизован из бензола и освобожден от следов растворителя нагреванием в течение 2 час. при 1 *мм* давления в вакууме-пистолете. Вещество плавится при 149—150° с предварительным смоканием*. Найдено: C 25,94; 26,10; H 3,74; 3,81; Zr 24,66; 24,86; N 7,74; 7,75%. $(C_5H_7O_2)(C_3H_7O)Zr(NO_3)_2$. Вычислено: C 25,72; H 3,78; Zr 24,44; N 7,50%.

Динитрат н. пропоксиацетилацетоната циркония растворим в бензоле и хлорформе; не растворим в петролейном эфире и серном эфире. На влажном воздухе гидролизуется.

Динитрат н.бутоксиацетилацетоната циркония. Из 6,5 *г* динитрата диацетилацетоната циркония и 65 *мл* н.бутилового спирта при 90—95° и 180 *мм* было получено после отгонки растворителя 7,3 *г* сырого про-

* Температуры плавления этого и других веществ определялись в запаянных капиллярах.

дукта в виде мазеобразной массы и кристаллов. После обработки, как описано в предыдущем опыте, получено 2,85 *г* (46% от теорет.) продукта. После перекристаллизации из бензола и сушки в вакуум-пистолете вещество плавится при 144—146° с предварительным смоканием. Найдено: Zr 23,50; 23,44; N 7,42; 7,62%. $(C_4H_9O)(C_5H_7O_2)Zr(NO_3)_2$. Вычислено: Zr 23,56; N 7,23%.

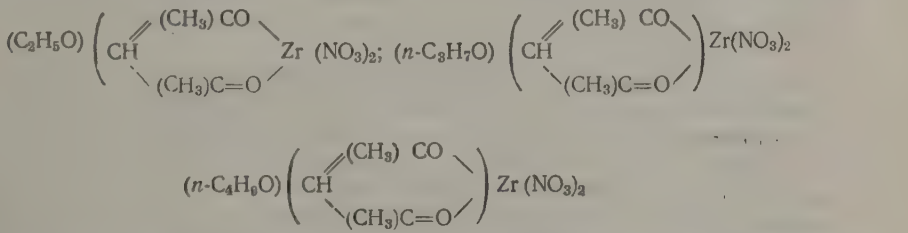
Динитрат н. бутоксиацетилацетоната циркония сходен по свойствам с вышеописанным н. пропоксисоединением.

Взаимодействие динитрата н. пропоксиацетилацетоната циркония с этиловым спиртом

Динитрат н. пропоксиацетилацетоната циркония (5 *г*) был растворен при нагревании до 85—90° в 50 *мл* этилового спирта. От раствора при пониженном давлении медленно отгонялась смесь этилового и пропилового спиртов. Реакцию вели 10 час. После удаления большей части этилового спирта твердый остаток был отфильтрован, промыт бензолом и петролейным эфиром и высушен; вес 2,1 *г*, что составляет 43% от теорет. Продукт был перекристаллизован из бензола и высушен от следов растворителя в вакуум-пистолете в течение 3 час. Вещество плавится при 148—152° с предварительным разложением. Найдено: C 23,42; 23,55; H 3,42; 3,47; Zr 25,68; 25,53; N 8,01; 8,17%. $(C_2H_5O)(C_5H_7O_2)Zr(NO_3)_2$. Вычислено: C 23,38; H 3,36; Zr 25,39; N 7,79%.

ВЫВОДЫ

1. Получены первые представители смешанных соединений циркония, содержащих одновременно клешнеобразные и алкоксигруппы.



2. Обменными реакциями хлористого триацетилацетоната циркония со спиртами получены хлористые алкоксицирконии типа $(RO)_3ZrCl$, где $R = n\text{-}C_3H_7$, $n\text{-}C_4H_9$, $n\text{-}C_6H_{13}$, $n\text{-}C_7H_{15}$, $n\text{-}C_8H_{17}$, $n\text{-}C_9H_{19}$.

3. Обменными реакциями тетраацетилацетоната циркония с н. гексиловым, н. гептиловым, н. октиловым и н. ниловым спиртами получены соответствующие алкилортоцирконаты $(RO)_4Zr$.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
17.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wardlaw, D. C. Bradley, Nature, **165**, 75 (1950).
2. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, J. D. Swanwick, W. Wardlaw, J. Chem. Soc. **1953**, 2025.
3. R. C. Mehrotra, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 226 (1954).
4. D. C. Bradley, F. M. Abdel Halim, W. Wardlaw, J. Chem. Soc. **1950**, 3450, D. C. Bradley, F. M. Abder Halim, R. C. Mehrotra, W. Wardlaw, J. Chem. Soc. **1952**, 4609.
5. Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 43.
6. Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 937.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

Б. А. АРБУЗОВ и А. И. КОНОВАЛОВ

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ

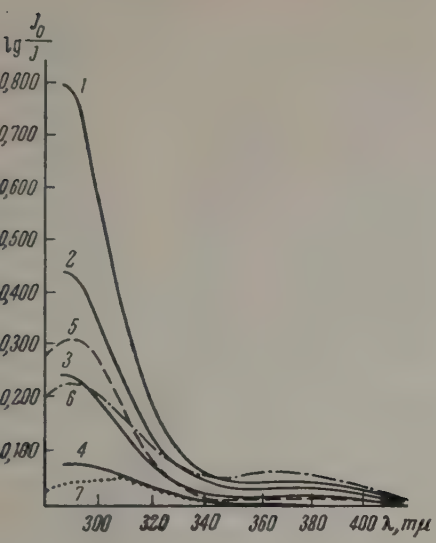
СООБЩЕНИЕ 2. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА *p*-БЕНЗОХИНОНА И α-НАФТОХИНОНА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В предыдущей работе [1] на примере реакций малеинового ангидрида с рядом диенов мы показали возможность применения спектрофотометрического метода для обнаружения промежуточных соединений при реакциях диенового синтеза. Представляет интерес изучение реакций с другими диенофилами. В настоящей работе мы исследовали реакции, где роль диенофила выполняют *p*-бензохинон и α-нафтохинон. Следует отметить, что для *p*-бензохинона, так же как и для малеинового ангидрида, известны молекулярные комплексы с ароматическими соединениями, такими, как бензол, состава 1 : 1, характеризующиеся поглощением в ультрафиолетовой части спектра [2]. В качестве диенов нами были использованы циклопентадиен, изопрен и пиперилен (смесь изомеров). Методика работы та же [1].

Спектры снимались на спектрофотометре СФ-4 в 1-*см* кювете. Все применявшиеся вещества тщательно очищались перегонкой или перекристаллизацией. Использованные в работе продукты реакций диенового синтеза были получены по описанным в литературе методам: моноаддукты *p*-бензохинона с циклопентадиеном [3], с изопреном [4], с пипериленом [5]; бисаддукты *p*-бензохинона с циклопентадиеном [3], с изопреном [6]; аддукты α-нафтохинона с циклопентадиеном [3], с изопреном [6].

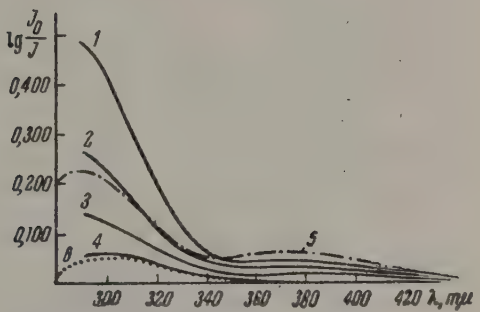
Как известно, реакция *p*-бензохинона с диенами протекает в две стадии. Первоначально к *p*-бензохинону присоединяется одна молекула диена и образуется моноаддукт. Затем моноаддукт реагирует со второй молекулой диена, давая бисаддукт. Бисаддукт циклопентадиена легко получается при низких температурах [3], в то время как бисаддукт изопрена получается при нагревании в течение 10—12 час. при 100° [6]. Бисаддукт *p*-бензохинона с пипериленом не получен.

В соответствии с вышеизложенным мы исследовали отдельно растворы *p*-бензохинона в диенах и растворы моноаддуктов в соответствующих диенах, так как можно ожидать, что возникновение промежуточных соединений должно предшествовать как образованию моноаддукта, так и образованию бисаддукта. В растворе *p*-бензохинона в циклопентадиене при комнатной температуре (фиг. 1) возникает интенсивное поглощение в области 290 mμ (приблизительно в этой же области поглощают молекулярные соединения *p*-бензохинона с ароматическими соединениями [2]). Со временем интенсивность его падает, и спектр приближается к спектру бисаддукта *p*-бензохинона с циклопентадиеном. Моноаддукт поглощает в этой области много слабее, а поэтому возникновение интенсивного поглощения можно отнести только за счет образования промежуточного соединения. Однако из изменений спектра нельзя сказать, предшествует ли оно образованию моноаддукта



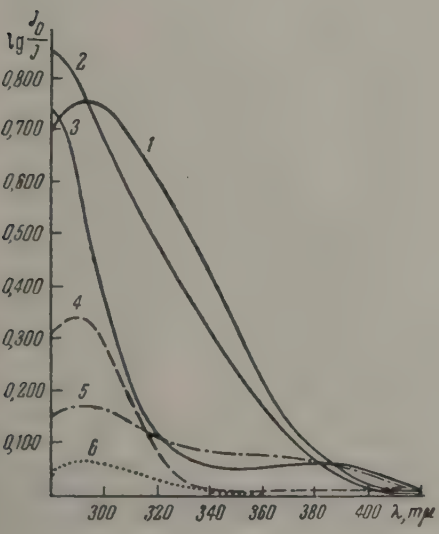
иг. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения 0,000875 *М*—*р*-бензохинона в растворе циклопентадиена с хлороформом (Э : 1 по объему):

— через 3 мин. после смешения; *2* — через мин.; *3* — через 45 мин.; *4* — через 180 мин.; — спектр *р*-бензохинона; *6* — спектр моноаддукта; *7* — спектр бисаддукта *р*-бензохинона с циклопентадиеном в хлороформе



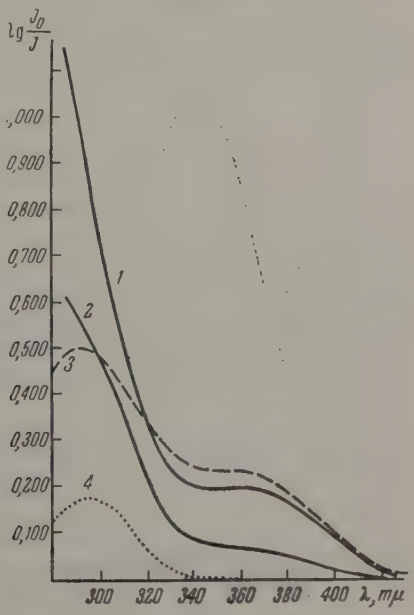
Фиг. 2. Ультрафиолетовые спектры поглощения 0,000869 *М* моноаддукта *р*-бензохинона с циклопентадиеном в растворе циклопентадиена с хлороформом (9 : 1 по объему):

1 — через 4 мин. после смешения; *2* — через 10 мин.; *3* — через 45 мин.; *4* — через 90 мин.; *5* — спектр моноаддукта; *6* — спектр бисаддукта *р*-бензохинона с циклопентадиеном в хлороформе



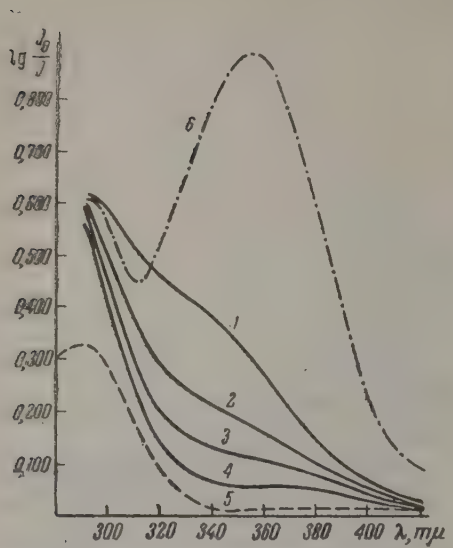
Фиг. 3. Ультрафиолетовые спектры поглощения 0,000947 *М* *р*-бензохинона в растворе изопрена с хлороформом (9 : 1 по объему):

1 — через 4 мин. после смешения; *2* — через 2 часа; *3* — через 20 час.; *4* — спектр *р*-бензохинона; *5* — спектр моноаддукта; *6* — спектр бисаддукта *р*-бензохинона с изопреном в хлороформе



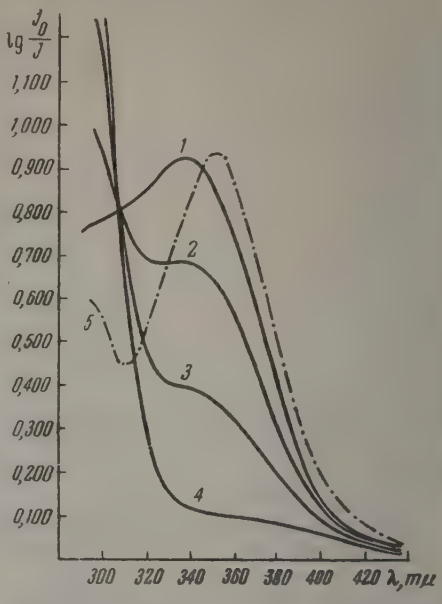
Фиг. 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения 0,00282 *М* моноаддукта *р*-бензохинона с изопреном в растворе изопрена с хлороформом (1 : 1 по объему):

1 — через 5 мин. после смешения и через 24 часа; *2* — после нагревания в течение 3 час. при 100°; *3* — спектр моноаддукта; *4* — спектр бисаддукта в хлороформе



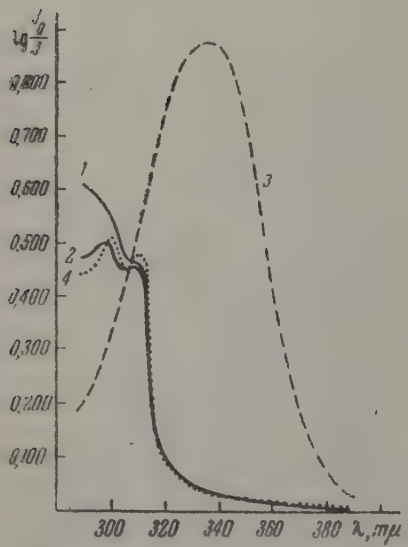
Фиг. 5. Ультрафиолетовые спектры поглощения 0,000924 *M* *p*-бензохинона в растворе пиперилена с хлороформом (9 : 1 по объему):

1 — через 4 мин. после смешения; *2* — через 1 час.; *3* — через 2 часа; *4* — через 15 час.; *5* — спектр *p*-бензохинона; *6* — спектр моноаддукта *p*-бензохинона с пипериленом в хлороформе



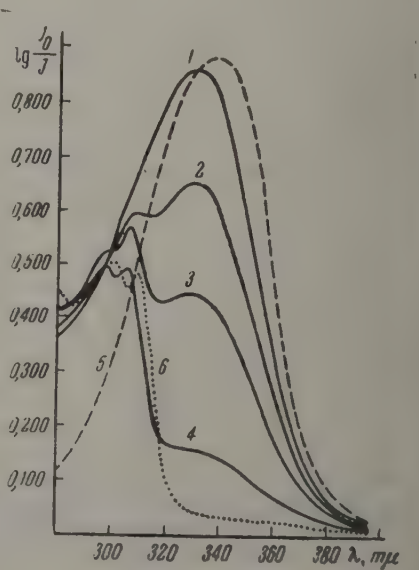
Фиг 6. Ультрафиолетовые спектры поглощения 0,000909 *M* моноаддукта *p*-бензохинона с пипериленом в пиперилене:

1 — через 5 мин. после смешения; *2* — через 2 часа; *3* — через 6 час.; *4* — через 24 часа; *5* — спектр моноаддукта в хлороформе



Фиг. 7. Ультрафиолетовые спектры поглощения 0,000304 *M* α-нафтохинона в растворе циклопентадиена с хлороформом (4 : 1 по объему):

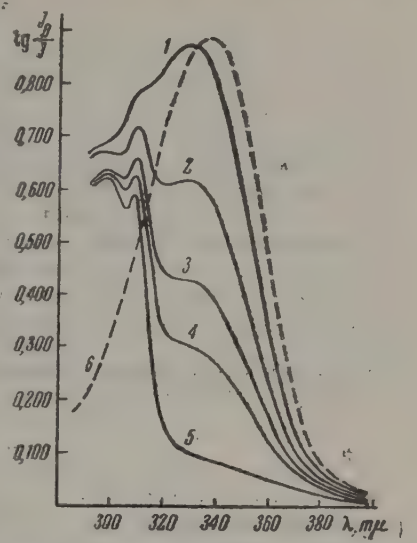
1 — через 3 мин. после смешения; *2* — через 10 мин. и 14 час.; *3* — спектр α-нафтохинона; *4* — спектр аддукта α-нафтохинона с циклопентадиеном в хлороформе



Фиг. 8. Ультрафиолетовые спектры поглощения 0,000304 *M* α-нафтохинона в растворе изопрена с хлороформом (4 : 1 по объему):

1 — через 5 мин. после смешения; *2* — через 17 час.; *3* — через 42 часа; *4* — через 90 час.; *5* — спектр α-нафтохинона; *6* — спектр аддукта α-нафтохинона с изопреном в хлороформе

или бисаддукта. Дополнительные данные дает спектр раствора моноаддукта *p*-бензохинона с циклопентадиеном в циклопентадиене (фиг. 2). Здесь также вначале возникает поглощение, соответствующее молекулярному комплексу, интенсивность которого падает со временем, и спектр в итоге приближается к спектру бисаддукта. Совершенно очевидно, что реакция моноаддукта с циклопентадиеном протекает через стадию образования промежуточного молекулярного соединения. Из сравнения начальных интенсивностей на фиг. 1 и 2 можно предполагать, что и *p*-бензохинон вначале дает комплекс с циклопентадиеном, переходящий затем в моноаддукт.



Фиг. 9. Ультрафиолетовые спектры поглощения 0,000304 *M* α-нафтохинона в растворе пиперилена с хлороформом (4 : 1 по объему):

1 — через 5 мин. после смешения; *2* — через 1 час; *3* — через 2 часа; *4* — через 3 часа; *5* — через 10 час.; *6* — спектр α-нафтохинона в хлороформе

В растворе *p*-бензохинона в изопрене (фиг. 3) реакция протекает несколько иначе. Интенсивность поглощения, соответствующая промежуточному комплексу, вначале повышается, а затем несколько падает и в дальнейшем при комнатной температуре остается неизменной. Из данных спектра раствора моноаддукта *p*-бензохинона с изопреном в изопрене (фиг. 4) видно, что моноаддукт при комнатной температуре образует с изопреном лишь промежуточный комплекс, но дальше реакция не идет. Только нагревание приводит к превращению образовавшегося комплекса в бисаддукт. Отсюда становится ясным и поведение *p*-бензохинона в изопрене. Там образуется моноаддукт через стадию промежуточного соединения и затем возникает комплекс моноаддукта с изопреном, который в дальнейшем при комнатной температуре не изменяется.

Из спектров растворов *p*-бензохинона в пиперилене (фиг. 5) и моноаддукта *p*-бензохинона с пипериленом в пиперилене (фиг. 6) видно, что реакция *p*-бензохинона с пипериленом протекает аналогично В этом случае также образовавшийся через промежуточный комплекс моноаддукт дает с пипериленом молекулярное соединение. Дальнейших изменений в спектре раствора *p*-бензохинона в пиперилене не было обнаружено и через неделю.

Таким образом, реакция *p*-бензохинона с изученными нами диенами протекает по стадиям: *p*-бензохинон + диен → промежуточный комплекс *p*-бензохинона с диеном → моноаддукт → промежуточный комплекс моноаддукта с диеном → бисаддукт. Надо отметить, что несколько неожиданно отличие спектра моноаддукта *p*-бензохинона с пипериленом от спектров моноаддуктов *p*-бензохинона с изопреном и циклопентадиеном.

На фиг. 7 приведен спектр раствора α-нафтохинона в циклопентадиене. Реакция α-нафтохинона с циклопентадиеном протекает энергично, и, судя по спектрам, уже через 10 мин. весь нафтохинон в растворе перешел в аддукт. На образование промежуточного комплекса в растворе указывает подъем кривой *1* в области 290 mμ. В спектрах растворов α-нафтохинона в изопрене (фиг. 8) и пиперилене (фиг. 9) не обнаруживается поглощения, указывающего на образование промежуточного соединения. Однако это не служит доказательством того, что оно не

образуется во время реакции. Вполне возможно, что скорость превращения комплекса в аддукт превышает скорость образования самого комплекса, а поэтому поглощения, характеризующего комплекс, не удается наблюдать.

ВЫВОДЫ

1. Спектрофотометрическим методом показано, что при реакциях *p*-бензохинона с циклопентадиеном, изопреном и пипериленом образованию как моноаддукта, так и бисаддукта предшествует возникновение промежуточных соединений. В случае изопрена и пиперилена реакция при комнатной температуре останавливается на образовании молекулярного комплекса моноаддукта с диеном.

2. Реакция α-нафтохинона с циклопентадиеном протекает через стадию образования промежуточного соединения. В растворах α-нафтохинона в изопрене и пиперилене поглощения, характеризующего комплекс, не было обнаружено, возможно вследствие того, что скорость превращения комплекса в аддукт превышает скорость образования комплекса.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
14.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и А. И. Коновалов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 2130.
2. L. J. Andrews, R. M. Keefer, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3776 (1953); A. Kuboyama, S. Nagakura, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2644 (1955).
3. W. Albrecht, Liebigs Ann. Chem. **348**, 34 (1906).
4. H. v. Euler, H. Hasselquist, A. Glaser, Arkiv Kemi **3**, 49 (1951); Chem. Abstrs. **45**, 10228 (1951).
5. Л. И. Айзенберг и Р. С. Айзенберг, Тр. Кишиневского с.-х. ин-та **11**, 99 (1956).
6. O. Diels, K. Alder, G. Stein, Ber. **62**, 2337 (1929).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

И. Н. НАЗАРОВ, Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ и Н. А. КРАВЧЕНКО

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ИЗОПРЕНА НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

СООБЩЕНИЕ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ИЗОПРЕНА НА ОСНОВЕ ПРОПИЛЕНА

Значительный интерес представляет двухстадийная схема получения изопрена из одного пропилена путем гетерогенно-каталитической димеризации пропилена, преимущественно в 2-метилпентен-2, с последующим его термическим разложением в изопрен и метан

$$2\,C_3H_6 \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_3 + CH_4$$

Этот процесс, предложенный в 1946 г. Гориным и Обладом [1], несмотря на двухстадийность, представляется ценным как в отношении утилизации пропилена, так и для производства изопрена.

Первая стадия процесса изучена более подробно, чем вторая. По данным патента [1], каталитическая димеризация пропилена происходит при 1—3 *атм* и 360° над алюмосиликатным катализатором. Выход димера достигает 45,8% в расчете на превращенный и 42,8% на пропущенный пропилен. Продукт состоял из 7% углеводородов C_5, 36,7% димера пропилена, представлявшего собой смесь 2-метилпентена-2, 2-метилпентена-1 и 3-метилпентена-2; 15,7% углеводородов C_7; 8,6% углеводородов C_8; 11,4% углеводородов C_9; 17,4% углеводородов C_{10} и высших.

Каталитическую полимеризацию пропилена изучал Гайер [2], который показал, что реакция протекает при атмосферном давлении при 300—360° над катализатором на основе силикагеля с содержанием ~1% Al_2O_3. Выход димера пропилена, существенно зависящий от объемной скорости, достигал максимальной величины 31% при подаче 1,4 *г* пропилена на 1 *г* катализатора в час. Катализатор, однако, не обладал удовлетворительной стабильностью и за 160—170 час. работы снижал активность с 0,6 до 0,2 *г* полимера на 1 *г* катализатора. Аналогичный катализатор применяли Казанский и Розенгарт [3] для полимеризации изобутилена. В последнее время найдено, что добавки к катализатору типа Гайера окислов Co, Mo, Ni и других металлов повышают его стабильность и способствуют увеличению в продукте легкой фракции [4—7].

Второй этап процесса — пиролиз 2-метилпентена-2 в изопрен — рассмотрен в патенте [1]. В литературе нет больше указаний на получение этим путем изопрена, хотя пиролизу пентенов и бутенов уделено значительное внимание [8]. При термическом разложении фракция димера пропилена с т. кип. 60—70° с содержанием 80% 2-метилпентена-2 (36,7% от всего полимера), разбавленная 10% азота или водяного пара, пропускалась через реактор при 775—825°, времени контакта 0,005—2 сек. и общем давлении на 0,1 *атм* ниже парциального давления исходного димера. Выход изопрена в расчете на разложенный димер составил

46,7%; фракция C_5 состояла на 95% из изопрена. Таким образом, выход изопрена в двухстадийном процессе в расчете на исходный превращенный пропилен составлял 21,4%.

В настоящем сообщении исследовалась возможность получения изопрена, исходя из одного пропилена через его димер. В отличие от патентных данных реакции проводились при атмосферном давлении, что представляло самостоятельный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по димеризации пропилена проводились при атмосферном давлении на установке, описанной в предыдущем сообщении. Пиролиз димера пропилена проводился в проточной системе при пониженном давлении. Реактором служила кварцевая трубка диаметром 3 *мм* с рабочим объемом 0,92 *см*^{3}. Нагревание осуществлялось при помощи трехстержневой силитной печи. Пары димера в токе сухого азота или чистой углекислоты поступали в реактор из термостатированного испарителя цилиндрической формы. Количество и скорость транспортирующего газа измерялись при помощи газовых часов и реометра. Постоянство давления в системе поддерживалось маностатом.

Было исследовано большое число различных соединений в качестве катализаторов; из них приводятся ниже только методики приготовления десяти катализаторов, активных в димеризации пропилена.

Катализатор 1: $MgO+Al_2O_3/SiO_2$. Катализатор готовился, согласно методике Гайера [2], с дальнейшей обработкой катализатора нитратом магния. К 100 *мл* растворимого стекла ($d=1{,}40$), разбавленного 100 *мл* воды, прибавлен с 20%-ным избытком раствор 5*N* HCl. Осадок отмыт от Cl-ионов и обработан 200 *мл* 0,2*N* сульфата алюминия при нагревании на водяной бане в течение 1—2 час. Осадок отмывался от сульфатионов многократным нагреванием с дистиллированной водой; высушен и обработан 100 *мл* 5%-ного раствора нитрата магния, а затем 100 *мл* 3%-ного NH_4OH. После удаления нитратионов катализатор высушен при 100° и прокален при температуре опыта. Катализатор 2: $ZnO+Al_2O_3/SiO_2$. Приготовлен аналогично, с пропиткой 5%-ным раствором нитрата цинка. Катализатор 3: $Cr_2O_3+Al_2O_3/SiO_2$. Приготовлен аналогично, с пропиткой 5%-ным раствором нитрата хрома. Катализатор 4: $Fe_2O_3+Al_2O_3/SiO_2$. Приготовлен аналогично, с пропиткой 5%-ным раствором нитрата железа. Катализатор 5: алюмосиликатный катализатор АСК (см. сообщение 1). Активирован в токе воздуха при 450°. Катализатор 6: Al_2O_3/АСК. Катализатор АСК обработан в течение 2 час. при нагревании на водяной бане 0,16*N* раствором сульфата алюминия. Катализатор отмыт от SO_4-ионов, высушен при 100° и прокален при температуре опыта. Катализатор 7: Al_2O_3/АСК. Готовился аналогично, но с двукратной пропиткой раствором 0,16*N* $Al_2(SO_4)_3$. Катализатор 8: Al_2O_3/АСК. Готовился аналогично, но с двукратной пропиткой 6,6*N* раствором сульфата алюминия. Катализатор 9: TiO_2/АСК. Готовился, как катализатор 6, но с заменой активирующего раствора сульфата алюминия на 0,2*N* раствор сульфата титана. Катализатор 10: $Ce_2O_3+TiO_2$/АСК. Готовился, как предыдущий катализатор, с дополнительной обработкой 0,1*N* раствором нитрата церия.

Синтез изопрена на основе пропилена по двухстадийной схеме

а) Каталитическая димеризация пропилена. Работа по изучению первой стадии процесса заключалась в основном в изыскании активного и стабильного катализатора димеризации технического пропилена, способного катализировать образование при атмосферном

давлении преимущественно 2-метилпентена-2. Имея в виду, что этот процесс получил ранее некоторую разработку, в настоящей работе основное внимание было уделено улучшению существующих катализаторов димеризации пропилена и, в частности, катализатора Гайера, который оказался, хотя и активным, но не стабильным и не пригодным для работы в проточной системе. Введение в этот катализатор различных добавок в виде окислов Be, Ni, Ce и других в количестве 1—10% как путем соосаждения, так и пропиткой щелочного кремнегеля растворами соответствующих солей, вопреки патентным данным [9, 10], давало неактивный и малостабильный катализатор (выход полимера составлял 3—5% при 300—500°).

Исследование природных алюмосиликатов [11—13] (рашковская глина, бентонит) обнаружило их малую активность (выход полимера 3,6—9%).

Катализаторы, полученные гидролизом $SnCl_4$ с последующей обработкой геля раствором солей алюминия или титана, также обладали малой активностью (выход 3—8%, 400°), несмотря на полное отсутствие в этом случае цеолитического натрия, снижающего, как известно [11—13], активность алюмосиликатных катализаторов.

Активность, близкую к активности катализатора типа Гайера, обнаружили катализаторы, приготовленные по методике [2], но с дополнительной обработкой полученного катализатора солями магния, цинка, хрома и железа (катализаторы 1—4, табл. 1). Однако, как видно из табл. 1, выход полимера хотя и достигал величины большей, чем в опытах Гайера (30—40% и 20—30% соответственно), но производительность этих катализаторов оказалась недостаточной, т. е. при объемной скорости порядка 1—1,5 *г* пропилена на 1 *г* катализатора в час выход полимера был ниже литературных данных. Стабильность этих катализаторов, как видно из табл. 1, была невысокой, но все же большей, чем стабильность катализатора Гайера. Кроме того, эти катализаторы легко регенерировались путем снятия пленки кокса с поверхности катализатора при пропускании тока сухого воздуха при температуре на 70° выше температуры опыта. Этот путь оказался значительно удобнее метода регенерации катализатора, предложенного Гайером и сводящимся по существу к приготовлению нового катализатора [2].

Большей стабильностью обладали катализаторы, приготовленные на основе алюмосиликатного катализатора АСК. Как видно из табл. 1, катализатор 5 обладал сравнительно большой активностью и стабильностью и после регенерации не снижал существенно прежней активности. Активирование этого катализатора 0,16*N* раствором сульфата алюминия по методике [2] не улучшало существенно активности этого катализатора и, кроме того, снизило его стабильность. Однако двукратная обработка 0,16*N* раствором сульфата алюминия катализатора АСК (катализатор 6) придала ему большую стабильность. На этом катализаторе было проведено большое число продолжительных опытов для выяснения его стабильности; активность его существенно не снижалась за 30 час. непрерывной работы. Двукратная обработка катализатора АСК более концентрированным раствором сульфата алюминия (6,6*N*) дала катализатор 8, также обладающий большой стабильностью и производительностью, но выход продукта был ниже, чем при применении катализаторов 6 и 7, полученных обработкой более разбавленными растворами сульфата алюминия. Следуя патентным указаниям [14], в катализатор АСК вводились окислы Zr, Ce, Ti. Только обработка сульфатом титана привела к получению активного катализатора (табл. 1, катализатор 9). Катализаторы, содержащие окислы Zr и Ce, не обнаружили преимуществ перед чистым АСК. Последующая обработка катализатора 9 нитратом церия дала также активный и, главное, стабильный катализатор 10, на котором оказалось возможным проводить реакции при 440° с последую-

Таблица 1

Каталитическая полимеризация пропилена

Номер опыта	Номер катализатора	Состав катализатора	Вес катализатора в *г*	Температура опыта в °С	Объемная скорость в *г* C_3H_6 на 1 *г* катализатора в час.	Вес полимера на 1 *г* катализатора в час.	Выход полимера в %
1	1	$MgO + Al_2O_3/SiO_2$	26	330	0,36	0,028	8,0
2					0,27	0,019	8,9
3					0,53	0,018	3,4
4					0,16	0,031	18,9
5	2	$ZnO + Al_2O_3/SiO_2$	11	330	0,51	0,218	41,9
6					0,88	0,013	5,2
7					0,24	0,058	24,0
8	3	$Cr_2O_3 + Al_2O_3/SiO_2$	17	345	1,90	0,176	8,3
9					0,52	0,226	42,1
10					0,50	0,086	17,5
11					0,39	0,076	19,3
12	4	$Fe_2O_3 + Al_2O_3/SiO_2$	15	325	1,10	0,203	17,2
13					0,24	0,080	30,3
14					0,41	0,080	19,5
15	5	АСК	33	340	0,43	0,067	15,6
16					0,30	0,095	31,8
17					0,76	0,047	6,2
18	6*	Al_2O_3/АСК	33	340	0,40	0,082	20,6
19					0,41	0,083	19,9
20					0,34	0,01	32,4
21			23	340	0,98	0,290	30,6
22					0,71	0,229	32,2
23					0,77	0,212	27,3
24	7**	Al_2O_3/АСК	39	340	0,26	0,087	33,6
25					0,32	0,084	26,9
26					0,25	0,065	25,5
27	8***	Al_2O_3/АСК	25	340	0,92	0,140	15,6
28					0,97	0,120	12,5
29					1,09	0,110	10,3
30					1,41	0,064	4,5
31	9	TiO_2/АСК	14	420	2,67	0,470	17,8
32					2,17	0,730	14,1
33					3,37	0,640	11,6
34					4,37	0,70	11,8
35	10	$Ce_2O_3 + TiO_2$/АСК	21	440	0,57	0,260	27,1
36					1,66	0,300	18,2
37					0,56	0,140	25,1

* Двукратная пропитка 0,16 *N* раствором сульфата алюминия.
** Однократная пропитка 0,16 *N* раствором сульфата алюминия.
*** Двукратная пропитка 6,6 *N* раствором сульфата алюминия.

щей легкой регенерацией. Важно отметить, что последние катализаторы 9 и 10 помимо легкой регенерации, стабильности и высокой активности проводили полимеризацию пропилена с образованием легкой фракции в бо́льшем количестве по сравнению с другими известными до сих пор катализаторами.

Для сравнения наших данных, полученных для технического пропилена, с литературными, на катализаторе 6 исследовалась полимеризация чистого пропилена. Реакция проводилась при 340° и объемной скорости 0,4—1,0 *г* C_3H_6 на 1 *г* катализатора в час (опыты 21—23, табл. 1). Для выяснения влияния на полимеризацию примесей в исходном газе в ряде опытов непрореагировавший пропилен вместе с газообразными продуктами рециклизовался. В табл. 2 приведен состав катализатов по данным фракционировки, полученных в наиболее характерных опытах при при-

Таблица 2

Состав катализатов по данным фракционирования

Фракция углеводородов	Т. кип. фракций в °С	Катализатор 6			Катализатор 9; технический C_3H_6	Константы фракций (катализатор 6; технический C_3H_6)		Данные по Гайеру (2) в %
		технический C_3H_6	чистый C_3H_6					
			без рецикла	рецикл		n_D^{20}	d_4^{20}	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_5	26—50	7,6	10,3	17,4	21,3	1,3805	0,6567	7,1
C_6	50—80	40,3	50,8	42,6	56,7	1,3955	0,6857	39,3
C_7	80—100	16,6	11,6	18,3	8,7	1,4065	0,7098	15,7
C_5—C_7	26—100	64,5	72,7	72,7	86,7			62,1
2-Метилпентен-2	64,5—70		50,0	53,6	68,2*			
			25,4	22,8	38,7**			
C_8	100—125	7,4	6,9	5,3	3,9	1,4177	0,7340	8,6
C_9	125—150	9,9				1,4262	0,7485	11,4
C_{10}	150—175	17,8	19,3	16,2	9,1	1,4555	0,8064	17,7
Остаток	>175							

* в % от C_6 — фр.
** % от всего полимера.

менении катализаторов 6 и 9. Для сравнения в табл. 2 приводится также состав катализата по данным Гайера [2]. Можно видеть, что в наших опытах получается больше легкой фракции C_6 (50,8%) с бо́льшим содержанием в ней 2-метилпентена-2, чем было найдено ранее (39,3%) [2]. Интересно отметить, что применением катализатора 9 удается направить процесс в сторону образования легких фракций. Даже при применении технического пропилена содержание C_6-фракции составляет 56,7%, что превышает содержание этой фракции при применении чистого пропилена при использовании катализатора 6. При применении последнего, фракция катализата с т. кип. 50—80° содержала 43,8% 2-метилпентена-2 (т. кип. 63—65°), что составляет 23,8% от всего полимера. Более широкая фракция димера с т. кип. 62—70° составила 68,2% от фракции C_6 или 38,7% от всего полимера.

Таким образом найдено, что алюмосиликатный катализатор, содержащий малые количества окислов магния, меди и железа и обработанный рствором сульфата алюминия или титана, проводит полимеризацию технического пропилена с образованием катализата с содержанием 38% фракции с т. кип. 62—70°, обогащенной 2-метилпентеном-2 (68,2%), которая может быть использована в качестве сырья во второй стадии процесса — деметанизации димера с образованием изопрена.

а) Пиролитическая деметанизация димера пропилена в изопрен. Для выбора оптимальных условий [1] пиролиза димера пропилена необходимо варьировать давление (100—700 *мм*), температуру (700—900°), время контакта (0,005—2 сек.), соотношение димер — транспортирующий газ (от 1 : 10 до 10 : 1) и содержание 2-метилпентена-2 в димере (50—95%). В настоящей работе ставилась задача проверки патентных данных по пиролитической деметанизации димера в изопрен и установление возможности получения изопрена по двустадийной схеме. Реакция проводилась при 750° при небольшом изменении скорости подачи димера и значительном изменении давления (от 85 до 760 *мм*) и времени контакта с 0,015 до 0,2 сек. Время контакта τ рассчитывалось по формуле:

$$\tau = \frac{P_t \cdot T_0}{P_0 (T_0 + t)} \cdot \frac{V_{\text{реактора}}}{\left[\frac{a_{\text{дим}} \cdot 22414}{84} + \frac{273 \cdot V_{N_2}}{273 + t}\right]},$$

Таблица 3

Пиролитическая деметанизация димера пропилена в изопрен

Скорость подачи димера в *г/мин*	Транспортирующий газ в *мл* (НТД) в мин.		Состав смеси димер : газ = 1 : v_x	Продолжительность опыта в мин.	Давление в *мм* рт. ст.	Время контакта в сек.	Степень превращения в %	Вес конденсата в *г*	Состав в % фракции с т. кип.					Выход изопрена		
	N_2	CO_2	v_x						22–30°	32–36° (% изопрена)	36–50°	50–70°	>70°	в % от прореагировавшего димера	в % от пропущен. димера	число молей на 100 молей исходн. димера
0,18	—	—	—	52	760	0,2	71,6	7,8	—	—	—	—	—	6,3	4,5	5,56
0,206	42	—	0,76	90	760	0,015	75,5	5,96	22	5,5	7,8	50,5	13	3,6	2,7	3,46
0,14	—	—	—	54	85	0,043	42	8,3	12	9,3	1,3	60	1,7	21,3	8,96	11,1
0,109	28	—	1,39	276	160	0,065	81	1,74	6	22,5	15	51	2,7	10,7	8,0	9,9
0,13	33,7	—	0,973	117	165	0,048	36	6,66	7	7,8	0,7	82,8	1,5	21	7,6	9,4
0,19	—	16,7	0,33	58	306	0,09	82,7	4,3	—	5,2	3,5	45,2	5,5	20,8	17,2	21,2
0,04	—	18,2	1,67	157	284	0,18	60,9	1,2	6,4	9,6	—	80	9,6	7,7	4,7	5,8

где $a_{дим}$ — скорость подачи димера в реактор в *г/сек*; V_{N_2} — скорость подачи транспортирующего газа в *мл* (НТД) в сек.

В табл. 3 приведены данные наиболее характерных опытов. При пиролизе использовалась фракция с т. кип. 50—70° с содержанием 75% непредельных углеводородов и n_D^{20} 1,3955; d_4^{20} 0,6857. Выделяющийся при пиролизе газ состоял из метана (30—40%), этилена (10—15%), пропилена (5—8%) и бутиленов (0,4%): водорода обнаружено не было. Конденсат, собранный в ловушке при —78°, медленно доводился до 20° и фракционировался на колонке. Собирались фракции: 22—30° (главным образом циклопентадиен); 32—36° (изопрен), 36—50° (главным образом пиперилен) и фракция с т. кип. 50—70° (непрореагировавший димер). Для фракций, содержащих диены, получались аддукты с малеиновым ангидридом. По количеству полученного аддукта с т. пл. 63,0° во фракции с т. кип. 32—36° оценивалось содержание в ней изопрена, составляющее 80—85%. Проба смешанного плавления с аддуктом (т. пл. 63,3—63,7°), полученным из чистого изопрена (т. кип. 33,0—33,5°/756 *мм*: d_4^{20} 0,6788), не дала депрессии. Из фракции с т. кип. 22—30° была выделена более узкая фракция, кипящая в интервале 26—30°, из которой был получен аддукт с малеиновым ангидридом с т. пл. 119° вместо 165°, как ожидалось для аддукта с циклопентадиеном, что указывает на более сложный состав этой фракции [15]. Таким образом показано, что в результате пиролиза фракции димера пропилена, значительно обогащенной 2-метилпентеном-2, образуется изопрен, выход которого подбором оптимальных условий может быть еще увеличен. Максимальный выход изопрена в исследованных условиях: при 750°, $\tau = 0{,}09$ сек., 306 *мм* и отношении димер : азот = 1 : 0,33, достигал 17,7% или 5,7% в расчете на исходный пропилен (принимая средний выход в стадии димеризации равным 30%).

ВЫВОДЫ

Изучена каталитическая полимеризация пропилена, приводящая к образованию с выходом 38,7% димера, который мог быть использован в пиролитическом разложении с образованием изопрена с выходом 17,7% в расчете на димер.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Gorin, A. Oblad, пат. США 2404056 (16.7.1946).
2. H. Gayer, Industr. and Engng Chem. 25, 1122 (1933).
3. Б. А. Казанский и М. И. Розенгарт, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1941, 115.
4. J. Anderson, W. H. Peterson, S. H. McAllister, пат. США 2380358 (10.7.1945).
5. A. G. Oblad, пат. США 2430137 (4.2.1947).
6. M. M. Stewart, F. J. Moore, пат. США 2446619 (10.8.1948).
7. F. J. Moore, M. M. Stewart, пат. США 2507864 (16.5.1950); Off. Gazette, 16 (1950).
8. E. Gorin, A. Oblad, R. Schmuck. Industr. and Engng Chem 38, 1187 (1946).
9. E. T. Layng, F. T. Suman, пат. США 2453377 (9.9.1948); Chem. Abstrs 1931 (1949); M. W. Tamele, V. S. Irvine, J. F. Mahar, пат. США 2454724, (23.11.1948); Chem. Abstrs, 1931 (1949); A. G. Garter, пат. США 2470688 (17.5.1949); Chem. Abstrs. 5886 (1949).
10. Phillips Petroleum Co, Англ. пат. 619231 (7.3.1949); Chem. Abstrs. 1218, 5788 (1949); G. R. Bond, G. A. Mills, пат. США 2527522 (31.10.1950); Chem. Abstrs. 342, 1273, 1761 (1951).
11. В. И. Оборин, Синтетический алюмосиликатный катализатор, Обл. кн-во. Грозный 1949.
12. В. И. Агафонов, Алюмосиликатные катализаторы, Гостоптехиздат, 1952.
13. Ю. А. Битепаж, ЖОХ 17, 199 (1947).
14. Chem. Abstrs. 387, 2764, 3161, 8665, 9428 (1949).
15. Chem. Abstrs, 5394 (1950); пат. США, 2476512, (19.7.1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

Е. А. ЧЕРНЫШЕВ

О РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К α-, β-, γ-АЛКЕНИЛСИЛАНАМ

В течение ряда лет Петровым с сотрудниками синтезировались разнообразные кремнеорганические соединения с α-, β-, γ- и другими положениями кратной связи относительно атома кремния [1—11]. Было замечено качественное и количественное различия реакционной способности этих алкенилсиланов в ионных реакциях присоединения. Во всех случаях была отмечена исключительно высокая активность в этих реакциях кремнеорганических соединений с β-положением кратной связи. Интенсивность характеристических частот двойной связи алкенилсиланов в спектрах КРС оказалась наименьшей для α-положения двойной связи, наибольшей — для β-положения и имела среднее значение для γ-положения. Сравнение вычисленной и найденной молекулярной рефракции для соединений $R_3Si(CH_2)_nCH=CH_2$ показывает экзальтацию для аллилсиланов и отсутствие ее для соединений, где $n=0, 2, 3, 4$ [11]. Наличие таких физических особенностей у аллилсиланов, как повышенная интенсивность линий двойной связи в спектрах КРС- и ИК-полос поглощения, экзальтация молекулярной рефракции, а также повышенная химическая активность этих соединений в указанных реакциях объясняется, по-видимому, наличием в этих соединениях сопряжения кратной связи со связью Si—C [11].

Нами предпринято настоящее исследование радикальных реакций присоединения для α-, β- и γ-алкенилсиланов в сравнимых условиях для выяснения синтетических возможностей этой реакции и подтверждения наличия сопряжения двойной связи со связью Si—C в аллилсиланах. В литературе имеются разбросанные данные по проведению радикальных реакций присоединения к винил- и аллилсиланам. Бурхард и Крибль [12] сообщили о присоединении $HSiCl_3$ к винилтрихлорсилану в присутствии перекиси. В дальнейшем сообщалось о присоединении кремнехлороформа и метилдихлорсилана к различным триалкилвинилсиланам и диалкилдивинилсиланам [13, 14]. Проводилось также присоединение к винилсиланам в присутствии перекисей галоидированных метанов, этанов и пропанов [15, 16]. Во всех указанных случаях выходы аддуктов, как правило, были высокими, доходя до 80%. Имелось также указание Соммера [17] о проведении им присоединения масляного альдегида в присутствии перекиси ацетила к триметилвинилсилану, правда, без указания выхода и констант аддукта. Бурхард и Крибль [12] в 1947 г. сообщили о присоединении $HSiCl_3$ к аллилтрихлорсилану в присутствии перекиси ацетила с выходом 33%. О радикальных реакциях присоединения к γ-бутенилсиланам не сообщалось.

По известным методикам нами были синтезированы триэтилвинилсилан, триэтилаллилсилан и диэтилметил-γ-бутенилсилан. Реакции проводились при нагревании в присутствии перекиси бензоила. Для присоединения были использованы масляный альдегид, бензальдегид, четырех-

хлористый углерод и хлороформ. Присоединение масляного альдегида к триэтилвинилсилану прошло с выходом 60%. Успешно прошла также реакция и с бензальдегидом. Выход аддукта в этом случае составил 23%. С хорошими выходами прошло также присоединение в присутствии перекиси бензоила к триэтилвинилсилану $HCCl_3$ и CCl_4 (48% и 43,5% соответственно). Наряду с образованием мономерного продукта здесь проходила также реакция теломеризации и получилось значительное количество высококипящих веществ, содержащих Si и C.

С триэтилаллилсиланом проведен ряд реакций с четыреххлористым углеродом, хлороформом, масляным альдегидом, метилформиатом. Реакции проводились как при атмосферном давлении при нагревании смеси при 70—100°, так и под давлением в автоклаве при нагревании до 150°. Во всех случаях положительных результатов получено не было. Как правило, исходные вещества возвращались в неизмененном виде. Перекись бензоила превращалась в бензойную кислоту. Радикальные реакции присоединения к диэтилметил-γ-бутенилсилану проводились в тех же условиях, что и с триэтилвинилсиланом, т. е. в присутствии перекиси бензоила под атмосферным давлением при нагревании (80—170°).

С бензальдегидом и масляным альдегидом были получены соответствующие кетоны с выходами 18 и 27%, т. е. с более низкими, чем в случае триэтилвинилсилана. С четыреххлористым углеродом и хлороформом образовались соответствующие аддукты с выходами 78 и 72%. Было получено также некоторое количество вышекипящих веществ (теломеров). Более высокие выходы аддуктов с CCl_4 и $CHCl_3$ для диэтилметил-γ-бутенилсилана, чем для триэтилвинилсилана, объясняются тем, что в случае последнего было получено значительное количество теломеров, в то время как для первого был получен в основном мономер.

В 1956 г. Топчиев с сотрудниками [18] сообщили о проведении ряда реакций присоединения $HSiCl_3$ и трифенилсилана к различным аллилсиланам в присутствии перекиси бензоила. Оказалось, что реакции $HSiCl_3$ с триметилаллисиланом и триэтилаллилсиланом в присутствии перекиси бензоила при 50° практически не имеют места и проходят лишь в жестких условиях под давлением при 120°, однако и в этом случае выход аддуктов составлял лишь 2,5—10%. При замене алкильных радикалов в триалкилаллилсиланах на заместители с электроотрицательным характером (фенильный радикал или хлор) выходы продуктов реакции возрастают до 20—60%.

При радикальной полимеризации α-, β- и γ- алкенилсиланов также было показано, что β-алкенилсиланы полимеризуются хуже α- и γ-алкенилсиланов [19]. Полученные результаты и литературные данные подтверждают, по нашему мнению, наличие сопряжения двойной связи в β-положении к атому кремния со связью Si—C. Аллилсиланы обладают пониженной способностью к радикальным реакциям присоединения, очевидно ввиду того, что неспаренный электрон свободного радикала, образующего при реакции $(R + C=C-C-Si \leftrightarrow R-C-C\cdot-C-Si \leftrightarrow)$ находится в сопряжении со связью Si—C. Подобного рода свободные радикалы (те, у которых неспаренный электрон находится в сопряжении) обладают большой энергией стабилизации и, следовательно, пониженной способностью к продолжению цепи [20—22].

Более успешное прохождение реакции с аллилтрихлорсиланом заставляет предположить, что на возможность сопряжения связи Si—C с другими связями, находящимися в β-положении, решающее влияние оказывает характер остальных связанных с атомом кремния групп или атомов, определяющих электронную структуру связи Si—C. Можно считать, что если кремний связан с тремя атомами хлора, связь Si—C способна к сопряжению в гораздо меньшей степени, чем если кремний связан с тремя метильными или этильными радикалами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триэтилвинилсилан, триэтилаллилсилан и диэтил-γ-бутенилсиланы синтезированы по известным методикам. Проведение радикальных реакций присоединения к триэтилвинилсилану описано в [23].

Взаимодействие альдегидов с диэтилметил-γ-бутенилсиланом

А. С масляным альдегидом. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и термометром и капельной воронкой, помещалось 30 *г* (0,19 *М*) диэтилметил-γ-бутенилсилана и 49 *г* (1,18 *М*) масляного альдегида. Смесь нагревалась до кипения и к ней в течение 2 час. прикапывался раствор 1,5 *г* перекиси бензоила в 49 *г* (1,18 *М*) масляного альдегида. Затем смесь нагревалась при температуре кипения в течение 50 час., при этом через равные промежутки времени добавлено 4,5 *г* перекиси бензоила порциями по 0,5 *г*. Температура кипения смеси поднялась с 80 до 92°. Для отделения от образовавшейся в реакции бензойной кислоты смесь промыта раствором соды и водой. После высушивания смесь разогнана. При разгонке выделено 12,2 *г* 3-метил-3-этил-3-силаундеканона-8 с т. кип. 127—128° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 0,8605; найдено *MR* 70,79; вычислено *MR* 71,21. Температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона 134°. Выход 42% на вступивший и 27% на исходный диэтилметил-γ-бутенилсилан. Найдено: С 68,28; 68,23; Н 12,06; 12,20; Si 12,44; 12,26%. $C_{13}H_{28}SiO$. Вычислено: С 68,46; Н 12,28; Si 12,28%.

Б. С бензальдегидом. Реакция проводилась в тех же условиях, что и предыдущая. Взято 30 *г* (0,19 *М*) диэтилметил-γ-бутенилсилана и 102 *г* (0,95 *М*) бензальдегида. Температура кипения смеси держалась в пределах 170—180°. При разгонке выделено 9,7 *г* 3-метил-3-этил-3-сила-8-фенилоктанона-8 с т. кип. 163—164° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,51,68; d_4^{20} 0,9726; найдено *MR* 81,47; вычислено *MR* 82,06. Выход 32% на вступивший в реакцию и 18% на исходный диэтилметил-γ-бутенилсилан. Найдено: С 73,13; 73,20; Н 9,90; 9,86; Si 10,82; 10,94%. $C_{16}H_{26}SiO$. Вычислено: С 73,32; Н 9,92; Si 10,68%.

Взаимодействие CCl_4 и $CHCl_3$ с диэтилметил-γ-бутенилсиланом

А. С хлороформом. Реакция проводилась в тех же условиях, что и предыдущие. Взято 30 *г* (0,19 *М*) диэтилметил-γ-бутенилсилана и 136 *г* (1,14 *М*) хлороформа. За 50 час. прибавлено 5,5 *г* перекиси бензоила. Температура кипения смеси поднялась с 80 до 95°. При разгонке выделено 37,8 *г* 1,1,1-трихлор-6-метил-6-этил-6-силаоктана с т. кип. 127—129° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4647; d_4^{20} 1,0578; найдено *MR* 71,86; вычислено *MR* 72,34; выход 72%. Найдено: С 43,25; 43,38; Н 7,62; 7,42; Si 10,33; 10,14; Cl 37,78; 37,95%. $C_{10}H_{21}SiCl_3$. Вычислено: С 43,68; Н 7,63; Si 10,15; Cl 38,54%.

Б. С четыреххлористым углеродом. Реакция проводилась в тех же условиях, что и предыдущие. Взято 30 *г* (0,19 *М*) диэтилметил-γ-бутенилсилана и 176 *г* (1,14 *М*) четыреххлористого углерода. За 50 час. прибавлено 5,5 *г* перекиси бензоила. Температура кипения смеси поднялась с 80 до 95°. При разгонке выделено 46,3 *г* 1,1,1,3-тетрахлор-6-метил-6-этил-6-силаоктана с т. кип. 128—130° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,1684; найдено *MR* 76,17; вычислено *MR* 76,68; выход 78%. Найдено: С 38,46; 38,54; Н 6,38; 6,33; Si 9,18; 9,23; Cl 45,20; 45,03%. $C_{10}H_{20}SiCl_4$. Вычислено: С 38,70; Н 6,46; Si 9,03; Cl 45,81%.

ВЫВОДЫ

1. Радикальные реакции присоединения хорошо проходят в случае винил- и γ-бутенилсиланов и плохо в случае аллилсиланов, что подтверждает наличие сопряжения связи Si—C с двойной связью в β-положении к атому кремния.

2. На возможность сопряжения связи Si—C решающее влияние оказывает характер остальных групп или атомов, связанных с кремнием и определяющих электронную структуру связи Si—C.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Докл. АН СССР **75**, 707 (1950).
2. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Докл. АН СССР **80**, 761 (1951).
3. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 1128.
4. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1952**, 635.
5. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Успехи химии **22**, 377 (1953).
6. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, Докл. АН СССР **93**, 1049 (1953).
7. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Докл. АН СССР **93**, 499 (1953).
8. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954**, 1123.
9. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 182.
10. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Е. А. Чернышев, Успехи химии **26**, 292 (1957).
11. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин и А. А. Бугоркова, Изв. АН СССР. Отд. химии, **1956**, 50.
12. C. A. Burkhard, R. H. Krieble, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2687 (1947).
13. M. Kanazashi, Bull. Chem. Soc. Japan **26**, 493 (1953).
14. D. Seyferth, E. G. Rochow, J. Organ. Chem. **20**, 250 (1953).
15. L. Goodman, R. M. Silverstein, C. W. Gould, J. Organ. Chem. **22**, 597 (1957).
16. A. P. Gordon, Амер. пат. 2715113; Chem. Abstrs. **50**, 7131 (1956).
17. L. Sommer, D. Bailey, G. Goldberg, C. Buck, F. Evans, F. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1613 (1954).
18. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева и С. Г. Дургарьян, Докл. АН СССР **110**, 97 (1956).
19. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Г. И. Никишин, Ж. общ химии **27**, 2445 (1957).
20. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
21. E. C. Kooyman, Recuel trav. chim. **72**, 329, 342 (1953).
22. E. C. Kooyman, Trans. Faraday Soc. **49**, 58 (1953).
23. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев и М. Биску, Изв. АН СССР. Отд. хим. н **1956**, 1445.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

В. Т. АЛЕКСАНЯН, Х. Е. СТЕРИН, А. Л. ЛИБЕРМАН, М. Ю. ЛУКИНА, Г. С. ТАЙЦ, Г. А. ТАРАСОВА и Е. М. ТЕРЕНТЬЕВА

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

СООБЩЕНИЕ 12. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗНЫХ КЛАССОВ

В настоящем сообщении приведены спектры комбинационного рассеяния семи углеводородов, принадлежащих к разным гомологическим рядам. Эти вещества были синтезированы и изучены в связи с решением различных проблем, возникавших в работе наших лабораторий, а не специально для данной серии исследований. Хотя спектры этих углеводородов и были переданы для опубликования в специальной монографии [1], мы считали целесообразным сообщить здесь наши результаты, так как в этой монографии приводятся только спектроскопические данные, но в ней нет ни сведений о способах получения и очистки веществ, ни обсуждения отдельных спектров. Спектры изученных углеводородов (за исключением 1,1,2-триметилциклопропана и 1-метил-2-этилциклогексена) представляют интерес с точки зрения анализа лигроинов комбинированным методом [2, 3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения спектров и их измерений описаны ранее [4, 5].

н. Додекан получен из очищенного перегонкой на колонке н. гексилового спирта через н. гексилбромид, по Вюрцу, и перегнан в вакууме на колонке эффективностью ~80 теоретических тарелок; т. кип. 114,0—114,1° (27,5 *мм*); n_D^{20} 1,4221; d_4^{20} 0,7492. По литературным данным [6]: т. кип. 216,278° (760 *мм*); n_D^{20} 1,42160; d_4^{20} 0,74869.

Δν: 234(1,ш), 252(0), 264(3,ш), 302(2,ш), 345(1,ш), 400(1,ш), 505(0), 529(0), 590(1,ш), 701(0), 715(0), 726(0), 761(0), 781(1,ш), 804(1,ш), 837(7,ш), 846(7,ш), 870(5,ш), 892(11,ш), 920(2), 962(5,ш), 985(0), 1004(0), 1026(7,ш), 1041(3,ш), 1062(14), 1081(20), 1096(2), 1133(13), 1162(1), 1196 (2,ш), 1243(3), 1274(2,ш), 1301(35), 1438(55,ш), 1456(50,ш), 2853(160,ш,ф), 2879(170,ш), 2892(170,ш,ф), 2936(80,ш,ф), 2962(70,ф).

5,5-Диметилундекан получен из перегнанного н.гексилового спирта через н. гексилбромид, превращенный по Гриньяру взаимодействием с ацетоном в 2-метилоктанол-2; последний действием сухого хлористого водорода был превращен в 2-хлор-2-метилоктан, который реакцией с н. бутилмагнийбромидом в присутствии сулемы был переведен в 5,5-диметилундекан; углеводород был очищен хроматографированием на силикагеле, а затем перегнан в вакууме на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок; т. кип. 101,0° (16 *мм*); n_D^{20} 1,4272; d_4^{20} 0,7601. Синтезирован впервые [7].

Δν: 222(1), 247(6,ш), 269(1), 293(1), 308(12, ш), 335(3, ш), 372(1,ш), 407(1,ш), 445(1), 466(8,ш), 494 (3,ш), 515(0), 553(3), 599(0), 713(0), 731(1, ш), 757(8,ш), 790(3,ш), 806(1,ш), 814(3), 845(3), 859(1), 878(13), 894(14), 911(11), 935(7), 971(3,ш), 986(1), 1004(3), 1029(4), 1051(1), 1064(16), 1074(3,ш), 1088(1,ш), 1118(10,ш), 1151(0), 1172(3), 1185(9), 1199(11), 1214(3), 1243(6), 1268(4), 1283(1), 1305(22,ш), 1342(5), 1363(5), 1440(55), 1456(30), 1467(15), 2849(80), 2858(80), 2873(80), 2894(150), 2908(100), 2936(60), 2962(100).

1,1,2-Триметилциклопропан получен из окиси мезитила по Кижнеру через 3,5,5-триметилпиразолин [8] и перегнан на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок; т. кип. 53,1° (760 *мм*); n_D^{20} 1,3862; d_4^{20} 0,6948. По литературным данным [9]: т. кип. 52,55° (760 *мм*); n_D^{20} 1,3864; d_4^{20} 0,6947.

Δν: 208(0), 235(1), 266(1,ш), 313(1,ш), 363(25), 376(25), 446(17), 464(9), 678(80,п) *, 757(75,п), 788(1), 863(28,п), 888(55,п), 906(5), 926(1), 941(1), 959(5), 982(8), 996(7), 1020(7), 1036(1), 1100(15), 1113(28,п), 1127(24), 1142(0), 1164(6), 1204(0), 1258(11), 1308(30), 1369(16,п), 1393(25,п), 1448(36), 1460(44), 1471(5), 2833(0), 2869(100,п), 2889(10), 2908(10), 2926(95,п), 2950(70), 2964(5), 2992(140,п).

втор.Бутилциклопентан получен конденсацией циклопентадиена с метилэтилкетоном в метилэтилфульвен, который затем гидрировался в автоклаве при комнатной температуре [10]. Полученный углеводород хроматографировался на силикагеле и перегонялся на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок; т. кип. 153,5° (760 *мм*); n_{20}^{D} 1,4356; d_4^{20} 0,7951. По литературным данным [11]: т. кип. 154,4° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4357; d_4^{20} 0,7945.

Δν: 331(23,ш), 346(3), 383(4,ш), 407(3), 429(3,ш,ф), 482(6), 508(5), 530(1), 718(0), 745(1), 770(3,ш), 807(4,ф), 823(2), 834(7, ш), 862(3, ш), 897(31), 935(5 ш, ф), 951 (5 ш,ф), 970(0), 982(2), 996(4,ш), 1011(0), 1029(22,ш), 1038(15), 1092(4,ш), 1105(3,ш), 1138(8,ш), 1155(9), 1169(2), 1192(10,ш), 1231(0), 1252(0), 1279(5,ф), 1290(4), 1308(6,ф), 1324(5), 1342(4), 1361(7.ф), 1447(65,ш), 1461(10,ф), 2856(130,ш,ф), 2873(160,ш,ф), 2911(130,ф), 2936(160,ф), 2965(170,ш,ф).

2-Циклопентилоктан получен из циклопентадиена и октанона-2 через метил-н.гексилфульвен; последний гидрировался при комнатной температуре и 110 *атм* в присутствии никелевого катализатора. Затем углеводород был хроматографирован на силикагеле и перегнан в вакууме на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок; т. кип. 120,5° (19 *мм*); n_D^{20} 1,4475; d_4^{20} 0.8118. Синтезирован впервые [7].

Δν: 229(3,ш), 252(6,ш), 266(0,ш), 322(0,ш), 334(0), 363(0), 408(3), 517(0,ш), 703(0), 721(0), 760(0,ш), 790(0), 803(1), 815(0), 840(6), 857(4), 866(4), 880(2), 896(25), 955(1), 975(6), 1028(13), 1041(13), 1063(6), 1076(16), 1098(6,дв), 1135(16), 1154(3), 1174(3), 1198(3), 1222(1), 1241(0), 1251(0), 1271(0), 1290(0), 1302(20), 1329(4), 1362(4), 1388(3), 1436(40), 1447(60), 1459(20), 2850(180), 2872(190), 2891(80), 2907(80), 2936(100), 2960(120).

н.Пропилциклогексан получен из н. пропилбромида и циклогексанона по Гриньяру через 1-пропилциклогексанол-1; последний был перегнан на колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок в вакууме и дегидратирован щавелевой кислотой, а пропилциклогексен гидрирован при атмосферном давлении и комнатной температуре в присутствии платинированного угля, активированного платинохлористоводородной кислотой [12]. н. Пропилциклогексан был перегнан на колонке эффективностью в 80 теоретических тарелок; т. кип. 157,1° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4372; d_4^{20} 0,7936. По литературным данным [6]: т. кип. 156,724° (760 *мм*); d_4^{20} 1,43705; d_4^{20} 0,79360.

Δν: 272(0), 298(29), 314 (0,ш), 329(0,ш), 355(0), 400(0,ш), 430(0), 444(20), 465(0,ш), 475(0,ш,), 500(0), 532(1,ш), 542(2), 566(2), 587(0), 738(8), 768(3), 781(37), 787(37), 794(19), 825(0,ш), 842(16), 869(5), 882(8), 898(8), 921(1), 953(4), 967(6), 1020(9), 1032(65), 1054(14), 1087(9), 1102(13), 1110(13), 1152(4), 1161(15), 1189(9), 1213(1), 1235(0), 1253(25), 1263(36), 1275(17), 1293(15), 1309(0), 1333(0), 1346 (17), 1365(12), 1443(80), 1459(14), 2843(240,п), 2851(240,п), 2871(120), 2891(120), 2916(230), 2936(230), 2960(70).

1-Метил-2-этилциклогексен-1 получен по Гриньяру из этилмагнийбромида и 2-метилциклогексанона, очищенного многократной перекристаллизацией из эфира при низкой температуре и перегонкой на

* п — линия, по крайней мере частично, поляризованная.

колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок, через 2-метил-1-этилциклогексанол-1. Последний был дегидратирован действием щавелевой кислоты, а непредельный углеводород разогнан на колонке эффективностью в 100 теоретических тарелок с медной насадкой. Для спектроскопического исследования была взята главная фракция *; т. кип. 78,0° (56 *мм*); n_D^{20} 1,4634; d_4^{20} 0,8297. По литературным данным [13]: т. кип. 156,7—157,0° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4630; d_{20}^{20} 0,832.

Δν: 203(1), 215(1), 233(5,ш), 259(5), 272(8), 290(3), 308(10), 345(6,ш), 360(6), 399(3), 413(3), 444(17), 454(15), 477(13), 489(2), 554(17), 565(4), 591(6), 628(3), 666(40,р), 675(42,р), 717(3), 728(1), 748(2), 776(1), 799(0), 820(12), 832(2), 844(8), 860(1), 873(17,р), 891(2), 922(6), 960(18), 997(15), 1010(1), 1031(14), 1052(23,р), 1075(14), 1086(19), 1105(1), 1143(8,ш), 1178(30,р), 1195(0), 1217(5), 1246(2), 1262(3), 1272(25,ш), 1321(8,ш), 1327(6), 1338(8), 1356(15), 1377(19,ш), 1430(100,р), 1448(70,ш), 1458(65,ш) 1643(3), 1673(95,ш), 2832(120,ш.), 2862(200,ш.ф), 2870(180,ш,ф), 2903(210,ш,ф), 2915(100,ф), 2935(220,ш,ф), 2963 (100,ш), 2986(10).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

н. Додекан. Спектр этого углеводорода приведен в литературе [14, 15]. Сравнение с данными Губо [14], полученными методами фотографической регистрации, показывает, что нами было зарегистрировано значительно больше линий, по-видимому, за счет лучших условий разрешения. Как и у других парафиновых углеводородов нормального строения, в спектре н. додекана наблюдаются сравнительно яркие линии 1133 и 1301 $см^{-1}$, типичные для этого класса соединений [16].

5,5-Диметилундекан. Спектр 5,5-диметилундекана получен впервые; в нем имеется характерная для четвертичного атома углерода [16] линия 757 $см^{-1}$, а также яркие линии в области 900—940 и 1200—1270 $см^{-1}$.

1,1,2-Триметилциклопропан. Сравнение спектра 1,1,2-триметилциклопропана со спектрами известных моноалкилциклопропанов показывает, что в нем практически отсутствует яркая поляризованная линия полносимметричного колебания кольца ~ 1200 $см^{-1}$ [17—19]. Аналогичное явление исчезновения или резкого изменения частоты линий полносимметричного колебания незамещенного кольца при введении двух или более заместителей наблюдается также в спектрах других моноциклических и ароматических углеводородов [19]. По-видимому, взаимодействие более чем одного заместителя с кольцом существенно изменяет силовое поле последнего и его характеристический спектр. Следует также отметить отсутствие линий в области 3050—3080 $см^{-1}$, характерных для спектров изученных моноалкилциклопропанов [20].

В спектрах вторичнобутилциклопентана и 2-циклопентилоктана (спектр последнего получен впервые) наблюдается линия полносимметричного колебания пятичленного кольца ~890 $см^{-1}$ [21], интенсивность которой падает с увеличением молекулярного веса.

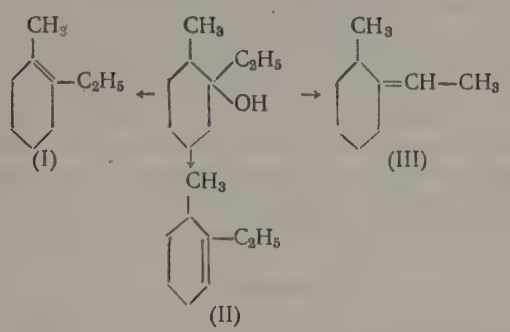
На примере рассмотренных спектров двух парафиновых и двух циклопентановых углеводородов видно также общее уменьшение интенсивности линий в области малых частот — до 750 $см^{-1}$ — и рост их диффузности по мере увеличения молекулярного веса. То и другое, как известно, связано с возрастанием числа возможных поворотных изомеров у отрезков открытых цепей. Действительно, основное различие колебательных спектров поворотных изомеров проявляется в области γ-частот [22].

н. Пропилциклогексан. В спектре этого углеводорода имеется ряд ярких линий, характерных для моноалкилциклогексанов [23]:

* Содержит небольшую примесь изомеров с другим положением двойной связи (см. ниже).

444(20), 842(15), 1032(65), 1054(14), 1161(15), 1253(25), 1263(36), 1346(17), 1365(12). Небезынтересно отметить также наличие резкого дублета 781—787 $см^{-1}$, который хорошо разрешается при сужении щели спектрографа до 2 $см^{-1}$ на спектре.

Особого обсуждения требует полученный впервые спектр 1-метил-2-этилциклогексена. Прежде всего следует признать, что положение двойной связи у этого углеводорода не является строго доказанным. В ходе его синтеза, при дегидратации промежуточно получаемого 2-метил-1-этилциклогексанола-1, могут возникнуть три структурных изомера:



Именно таким путем Синьяйго и Кремер [13] получили вещество, которому они приписали строение (I). Степень чистоты их препарата, по-видимому, не очень высока, так как для перегонки они пользовались лишь колонкой со спиральной трубкой высотой 51 *см*; между тем, колонки такого типа мало эффективны — не более 5—6 теоретических тарелок [24].

Нами 1-метил-2-этилциклогексен был получен по той же схеме лишь с тем отличием, что для дегидратации 2-метил-1-этилциклогексанола-1 мы пользовались не йодом, а щавелевой кислотой. Хотя мы и перегоняли наш препарат на гораздо более эффективной колонке, оба препарата имеют весьма близкие константы:

	n_D^{20}	d_4^{20}
Препарат Синьяйго и Кремера	1,4630	0,830*
Наш препарат	1,4634	0,8297

Это позволяет думать, что все выводы, сделанные при обсуждении строения нашего препарата, будут целиком относиться и к препарату названных авторов.

Синьяйго и Кремер не пытались установить положение двойной связи в своем препарате, а приписали ему структуру (I) на том основании, что Валлах [25] при дегидратации 1,2-диметилциклогексанола-1 под действием капли серной кислоты получил 1,2-диметилциклогексен, для которого он по способу распада нитрозохлоридов доказал строение, аналогичное структуре (I). Однако выводы, сделанные для первого члена ряда, не всегда можно переносить на следующие гомологи. Правда, в пользу предположения Синьяйго и Кремера говорит тот факт, что при дегидратации третичных спиртов циклогексанового ряда углеводороды с семициклической связью [структура (III)] получаются с большим трудом. Так, в случае моноалкилциклогексанолов Валлаху совсем не удалось их обнаружить, а Мошер [26] показал, что из соответствующих спиртов метилиденциклогексен совсем не образуется, этилиденциклогексана получается менее 1% и даже изопропилиденциклогексана получается только ~5%.

* Пересчитано нами с приведенной названными авторами величины d_{20}^{20}.

Таким образом, полученные Синьяйго и Кремером и нами препараты не могут иметь структуру (III), однако структуру (II) нельзя считать окончательно исключенной. Можно было также опасаться, что эти препараты представляют собой смеси близкокипящих углеводородов строения (I) и (II). Однако при рассмотрении спектроскопических данных оказывается возможным исключить структуру (II). Действительно, в этом случае в спектре должна была бы наблюдаться линия в области 3000—3100 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям группы С—Н при двойной связи. Между тем, в спектре такой линии не наблюдается. Следовательно, при двойной связи в нашем углеводороде нет ни одного атома водорода, что возможно только в структуре (I).

Следует отметить, что в области валентных колебаний группы С—С, кроме интенсивной линии 1673 $см^{-1}$, принадлежащей 1-метил-2-этилциклогексену-1, наблюдается также слабая линия 1643 $см^{-1}$, которая отвечает 1-алкенам и, по-видимому, обусловлена небольшой примесью (3—5%) 1-метил-2-винилциклогексана, происхождение которого неясно. Разумеется, в спектре примеси 1-метил-2-винилциклогексана несомненно имеются линии в области 3000—3100 $см^{-1}$, но они не наблюдались нами, поскольку количество этой примеси было незначительно.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы спектры комбинационного рассеяния 7 углеводородов разного строения.

2. Обсуждением химических и спектроскопических данных подтверждено, что при дегидратации 1,2-диалкилциклогексанолов-1 получаются 1,2-диалкилциклогексены с двойной связью преимущественно в положении (I).

Лаборатория Комиссии по спектроскопии
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин и М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1956.
2. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1951**, 100.
3. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, В. Т. Алексанян, Т. Ф. Буланова, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, А. Ф. Платэ, Х. Е. Стерин и С. А. Ухолин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1612.
4. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. А. Прянишникова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, серия физ. **19**, 225 (1955).
5. Х. Е. Стерин и В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия **2**, 562 (1957).
6. F. D. Rossini и др., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953.
7. Г. А. Тарасова, Г. С. Тайц и А. Ф. Платэ, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1267.
8. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и В. А. Оводова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954**, 878.
9. R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 287 (1952).
10. Б. А. Казанский и Е. М. Терентьева, Синтез органических соединений, вып. 1, Изд. АН СССР, 1950, стр. 97.
11. E. G. Foehr, M. R. Fenske, Industr. and Engng. Chem. **41**, 1956 (1949).
12. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, М. И. Розенгарт и О. Д. Стерлигов, Докл. АН СССР **71**, 477 (1950).
13. F. K. Signaigo, P. L. Cramer, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 3326 (1933).
14. J. Goubeau, V. Schneider, Angew. Chem. **53**, 531 (1940).
15. M. R. Fenske и др., Anal. Chem. **19**, 700 (1947).
16. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 2, гл. 30, ГИТТЛ, 1949.

17. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
18. Landolt-Börnstein, т. I, ч. 2, Berlin, 1951.
19. М. М. Сущинский, Изв. АН СССР, серия физ. **17**, 608 (1953).
20. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, Л. Г. Сальникова и И. Л. Сафонова, Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. I, Изд. Львовского ун-та, 1957, стр. 64.
21. П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Т. Ф. Буланова, О. П. Соловова, М. Б. Турова-Поляк и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1946**, 7.
22. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 1, ГИТТЛ, 1949.
23. J. Goubeau, Ber. **75**, 65 (1942).
24. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, С. Р. Сергиенко, Г. А. Тарасова и А. Ф. Платэ, Ж. общ. химии **12**, 112 (1942).
25. O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **396**, 264 (1913).
26. W. A. Mosher, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 552 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

Н. И. ШУЙКИН и М. И. ЧЕРКАШИН

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПАРАЦИМОЛА НА ПЛАТИНИРОВАННОМ ГЛИНОЗЕМЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Изучению превращений ароматических углеводородов в условиях повышенных температур и давлений водорода посвящен ряд работ [1—6]. Так, Гензель и Дональдсон [1], при проведении кумола над Pt- катализатором при 459° и давлении 35 *атм* нашли, что получающийся катализат содержит триметилбензолы (13,7%), этилтолуолы (8,4%) и бензол (19%). Шуйкин и Бердникова [2], исследовавшие превращения бензола, толуола и этилбензола в контакте с платинированным глиноземом при 450° и давлении 20 *атм,* установили, что катализаты содержат н. пентан, изопентан, циклогексан, метилциклопентан, толуол, ксилолы дифенил и нафталин. При изучении превращений н. пропил- изопропил- и н. бутилбензолов на никель-глиноземном катализаторе [3, 4] при 350—405° и давлении водорода 25 и 50 *атм* указанными авторами было найдено, что эти углеводороды в основном претерпевают деалкилирование и диспропорционирование боковых групп, причем скорость превращения взятых для исследования алкилбензолов зависит не только от природы катализатора, но также и от длины боковой цепи. Питтс с соавторами [6] описали изомеризацию смеси ксилолов, этилбензола и изопропилбензола над платинированным алюмосиликатом в условиях каталитического реформинга. Авторы считают, что изомеризация последних протекает через промежуточное образование гексаметиленовых углеводородов.

В ранее опубликованной работе нами [7] было показано, что 1-метил-4-изопропилциклогексан при 450 и 520° и давлении 20 *атм* водорода в контакте с Pt-глиноземом претерпевает наряду с дегидрированием в парацимол деалкилирование с образованием толуола, ксилолов и метилэтилбензолов. В указанных условиях в значительной степени происходила также реакция дегидроизомеризации в диметилэтилбензолы. В развитии ранее проведенного исследования представлялось интересным изучить проведение парацимола как одного из продуктов, образующихся при каталитических превращениях 1-метилизопропилциклогексана. Было найдено, что парацимол подвергается деалкилированию значительно легче, чем 1-метил-4-изопропилциклогексан. При этом, наряду с разрывом связи $C_{а\ ом}$—$C_{алиф}$, происходит также гидрогенолиз С—С-связей боковой цепи, приводящий к образованию низших гомологов бензола и самого бензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

После предварительной перегонки на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок парацимол обладал следующими свойствами: т. кип. 177,2° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4909; d_4^{20} 0,8573. Исследование превращений парацимола проводилось в проточной системе в контакте с Pt-глиноземом, содержащим 0,5% Pt, при 450 и 520° и давлении 20 *атм* с объемной скоростью 0,5 $час^{-1}$. Свойства катализатов и состав газа представ-

лены в табл. 1, 2 и 3. Полученные катализаты подвергались разгонке на колонке. Выделенные фракции характеризовались физическими константами, а состав их определялся химическими методами и снятием спектров комбинационного рассеяния.

Таблица 1

Свойства катализатов 1-метил-2-изопропилбензола, полученных в присутствии 0,5% Pt—Al_2O_3

Номер опыта	Температура опыта в °С	Давление в *атм*	Количество взятого углеводорода в *г*	Выход катализата в вес. %	n_D^{20}	Состав газа в %			
						H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
1	450	20	85,7	73,6	1,4876	72,4	19,8	2,4	5,4
2	520	20	88,1	72,7	1,4926	72,9	6,7	9,3	11,1

Таблица 2

Фракционный состав катализата 1-метил-4-изопропилбензола, полученного при 450° и давлении 20 *атм*

Фракции	Температура кип. в °С при 747 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход фракции в вес. %	
				на исх. углеводород	на катализат
I	65,0—101,0	1,4495	0,7956	3,4	4,6
II	101,0—110,6	1,4535	0,7957	1,5	2,0
III	110,6—110,8	1,4965	0,8675	22,9	30,9
IV	110,8—150	1,4894	0,8582	3,1	4,3
V	150 —175,8	1,4830	0,8482	8,6	11,7
VI	175,8—176	1,4895	0,8567	14,2	19,3
VII	176 —177,5	1,4915	0,8578	11,2	15,6
VIII	177,5—179	1,4928	0,8616	1,8	2,5
Остаток				2,7	3,6

Таблица 3

Фракционный состав катализата парацимола, полученного при 520° и давлении 20 *атм* в присутствии 0,5% Pt — Al_2O_3

Фракции	Температура кип. в °С при 747 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход фракции в вес. % на катализат
I	79 — 79,2	1,4820	0,8583	3,9
II	79,2—110,2	1,4894	—	2,0
III	110,2—110,5	1,4962	0,8672	47,0
IV	110,5—135	1,4960	0,8654	1,5
V	135 —144,2	1,4961	0,8624	4,1
VI	144,2—153,6	1,4947	—	1,1
VII	153,6—170	1,4952	0,8621	6,9
VIII	170 —175,5	1,4920	0,8592	1,7
IX	177,5—177,2	1,4907	0,8571	14,9
X	177,2—186	1,4948	0,8620	8,1
Остаток				4,7

Фракции I и II (табл. 2) были объединены и подвергнуты хроматографической адсорбции на силикагеле. Было выделено 1,2 *г* вещества с т. кип. 79,5—110,5° (752 *мм*) и n_D^{20} 1,4984, представлявшего собой смесь бензола и толуола. Нафтенопарафиновая часть этих двух фракций катализата (1,8 *г*) с т. кип. 65—102° (752 *мм*) и n_D^{20} 1,4072 подвергалась оптическому анализу; было найдено, что она содержит метилциклогексан, пентаметиленовые и парафиновые углеводороды. Фракция III состояла

из толуола. Последний окислением, по Ульману, дал бензойную кислоту с т. пл. 121,2°.

Фракция IV была окислена перманганатом. По методу, предложенному Молдавским с сотрудниками [8], из продуктов окисления были выделены бензойная кислота (т. пл. 121°), фталевая кислота (т. пл. 190°), изофталевая (температура плавления диметилового эфира 65°) и терефталевая кислота (температура плавления диметилового эфира 140°). Оптическим анализом было установлено, что фракция V содержит ~45% *p*-метилэтилбензола, ~15% *o*-метилэтилбензола, ~10% *m*-метилэтилбензола и ~30% кумола.

Фракции VI и VII представляли собой неизменный 1-метил-4-изопропилбензол. Остаток (2, 3 *г*) кипел в интервале 179—194° и имел n_D^{20} 1,5024. Он, по-видимому, представлял собой главным образом смесь диметилэтилбензолов.

Как видно из данных табл. 3, фракция I содержала значительное количество бензола. После отделения примесей хроматографической адсорбцией на силикагеле она обладала следующими свойствами: т. кип. 80,0° (754 *мм*); n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 0,8794.

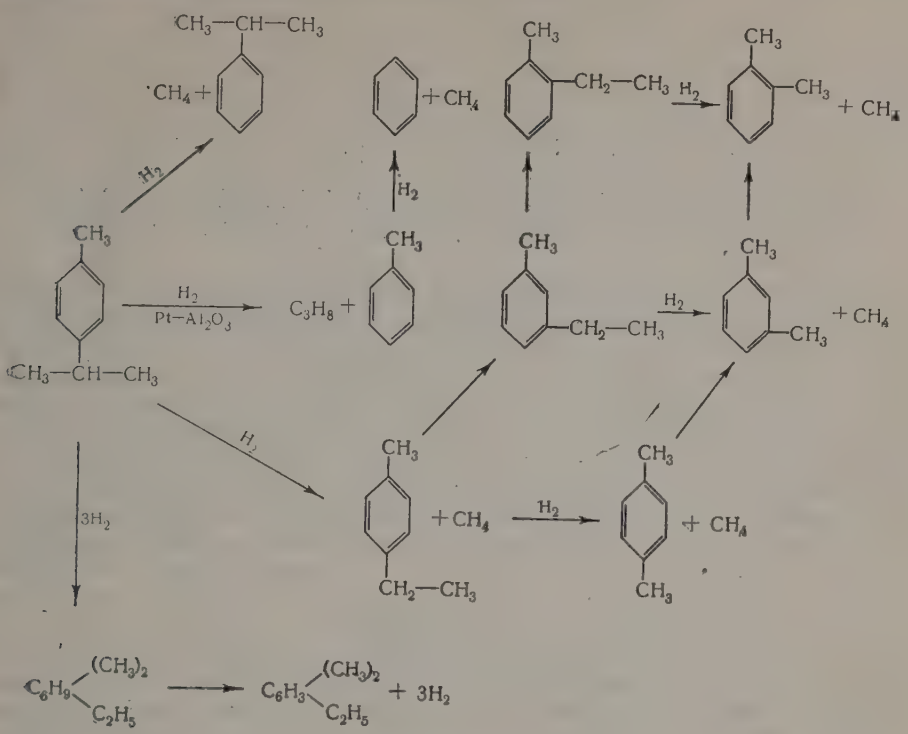
Фракция III представляла собой чистый толуол. Фракция V содержала смесь ксилолов. Снятием Раман-спектров соединенных фракций VI и VII установлено, что они состоят из смеси метилэтилбензолов. Фракция IX представляла собой 1-метил-4-изопропилбензол. Спектральным анализом было установлено, что фракция X состояла из смеси диметилэтилбензолов. Остаток (2,6 *г*) кипел в интервале 186—232° (745 *мм*) и имел n_D^{20} 1,5107; он, по-видимому, представляет смесь полиалкилбензолов.

Таким образом, из данных табл. 2 и 3 видно, что основная масса катализата, полученного в присутствии платинированного глинозема, состоит из толуола, ксилолов, метилэтилбензолов и диметилэтилбензолов. Опыты показывают, что парацимол подвергается деалкилированию легче, чем 1-метил-4-изопропилциклогексан: выход продуктов деалкилирования для парацимола при 450 и 520° соответственно составлял 48 и 64%, тогда как для 1-метил-4-изопропилциклогексана ~30 и ~50%.

Заслуживает быть отмеченным тот факт, что в принятых условиях преобладающей реакцией является разрыв энергетически прочной связи, соединяющей алифатическую цепь с ароматическим ядром: энергия связи $C_{аром}$ —$C_{алиф}$ в изопропилбензоле 83 *ккал/М*, в толуоле — 87,5 *ккал/М*; энергия связи $C_{алиф}$— $C_{алиф}$ в парацимоле 60 *ккал/М* [9]. Таким образом, применение катализатора и повышенного давления, по-видимому, изменяет относительную стойкость к разрыву различных связей, причем не исключено, что решающим оказывается влияние природы катализатора. Однако в условиях повышенных температур и давлений водорода, наряду с разрывом связи $C_{аром}$ —$C_{алиф}$ происходит также гидрогенолиз углерод-углеродных связей боковой цепи парацимола с образованием параметилэтилбензола и параксилола. Последние, вероятно, на поверхности катализатора претерпевают диспропорционирование боковых групп с образованием мета- и ортозамещенных метилэтил- и диметилбензолов.

При каталитических превращениях парацимола катализат содержал от 3,6 до 8,1% диметилэтилбензолов. Образование последних можно представить путем алкилирования метилэтилбензолов продуктами распада или изомеризацией алкильных радикалов в исходном углеводороде. Тот факт, что выход диметилэтилбензолов не возрастает с повышением содержания в катализате метилэтилбензолов, а также, что предварительное гидрирование парацимола в 1-метил-4-изопропилциклогексан облегчает реакцию изомеризации боковых групп [8], дает основание предполагать, что реакция диспропорционирования протекает в молекуле гексагидроароматического углеводорода и что, следовательно, цикланы являются промежуточными продуктами при образовании диметилэтилбензолов. Эти предположения находятся в согласии с исследованиями Питтса [6] с со-

трудниками по изомеризации этилбензола и изопропилбензола. Полученные результаты позволяют представить химические превращения 1-метил-4-изопропилбензола в виде следующей схемы:



ВЫВОДЫ

1. Изучены каталитические превращения парацимола в присутствии платинированного глинозема при 450 и 520° под давлением 20 *атм* водорода.

2. Степень превращения этого углеводорода возрастает с увеличением температуры от 450 до 520° с 48 до 64%; в обоих случаях она благоприятствует гидрогенолизу связей $C_{аром}—C_{алиф}$ и $C_{алиф}—C_{алиф}$.

3. В принятых условиях основным превращением парацимола является деалкилирование боковых цепей с образованием метилэтилбензолов, ксилолов, толуола и бензола, а также перераспределение радикалов, приводящее к образованию диметилэтилбензолов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Haensel, G. R. Donaldson, Industr. and Engng Chem. **42**, 582 (1950).
2. Н. И. Шуйкин и Н. Г. Бердникова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 109.
3. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 43.
4. Н. И. Шуйкин и Н. Г. Бердникова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 487.
5. Н. И. Шуйкин, Н. Т. Бердникова и Л. К. Кашковская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 355.
6. P. M. Pitts, J. E. Connor, L. M. Leum, Industr. and Engng Chem. **47**, 770 (1955).
7. Н. И. Шуйкин и М. И. Черкашин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 373.
8. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, Ж. общ. химии **7**, 167 (1937).
9. M. Szwarc, Chem. Rev. **47**, 171 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

И. В. НИКОЛЕСКУ, МИРЧА ИОВУ и Г. И. НИКИШИН

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЦИКЛОГЕКСЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ $(C_2H_5)AlBr \cdot C_2H_5AlBr_2$

Алюминийорганические соединения в последнее время стали широко использоваться в качестве инициаторов полимеризации этилена и пропилена при низком давлении. В настоящей работе мы предприняли исследование по применению этилалюминийбромидов как катализаторов алкилирования моноциклических ароматических углеводородов циклогексеном с целью получения моно- и дициклогексилпроизводных. Синтез циклогексилбензолов представляет интерес с точки зрения разработки условий алкилирования ароматических углеводородов олефинами с применением нового катализатора. Использованный нами катализатор — эквимолекулярная смесь диэтилалюминийбромида и этилалюминийдибромида — был приготовлен из алюминия и бромистого этила. Механизм реакции алкилирования с этим катализатором, очевидно, аналогичен механизму реакции алкилирования ароматических углеводородов олефинами в присутствии хлористого алюминия. Алюминийорганическое соединение (диэтилалюминийбромид или этилалюминийдибромид) образует с ароматическим углеводородом промежуточный комплекс, к которому присоединяется олефин

$$C_6H_6 + R_2AlX \rightleftarrows [C_6H_5(R)_2AlX]H$$

$$[C_6H_5(R)_2AlX]H + \underset{\diagdown\ \diagup}{\overset{\diagup\ \diagdown}{C=C}} \rightleftarrows [C_6H_5(R)_2AlX]\underset{|}{\overset{|}{C}}—\underset{|}{\overset{|}{CH}}$$

Этот тройной комплекс разлагается с образованием алкилбензола и R_2AlX. Можно полагать также, что олефин присоединяет бромистый водород, получающийся при гидролизе этилалюминийбромидов, после чего вступает в реакцию с катализатором

$$\underset{|}{\overset{|}{HC}}—\underset{|}{\overset{|}{C}}—X + R_2AlX \rightarrow [R_2AlX_2]\underset{|}{\overset{|}{C}}—\underset{|}{\overset{|}{CH}}$$

Комплексы, присутствующие в реакционной среде, претерпевают обменную реакцию согласно схеме:

$$[C_6H_5(R)_2AlX]H + [R_2AlX_2]\underset{|}{\overset{|}{C}}—\underset{|}{\overset{|}{CH}} \rightleftarrows [R_2AlX_2]H + [C_6H_5(R)_2AlX]\underset{|}{\overset{|}{C}}—\underset{|}{\overset{|}{CH}}$$

Вновь образующиеся комплексы разлагаются с выделением алкилбензола, R_2AlX и HX

$$[R_2AlX_2]H \rightleftarrows HX + R_2AlX$$

$$[C_6H_5(R)_2AlX]\underset{|}{\overset{|}{C}}—\underset{|}{\overset{|}{CH}} \rightleftarrows C_6H_5—\underset{|}{\overset{|}{C}}—\underset{|}{\overset{|}{CH}} + R_2AlX$$

По сравнению с хлористым алюминием использованный нами катализатор обладает рядом преимуществ — он гораздо лучше растворим в ароматических углеводородах, легко может дозироваться и требуется в меньших количествах по отношению к реагентам. Так, во всех опытах мы использовали лишь 0,01 *М* катализатора на 1 *М* циклогексена и получили удовлетворительный выход алкилата, между тем как другие авторы [1, 2], работая с хлористым алюминием, в тех же опытах расходовали 0,12—0,3 *М* $AlCl_3$ на 1 *М* циклогексена. При молярном соотношении бензол : циклогексен 1 : 1,5 в результате алкилирования нам удалось получить моно- и дициклогексилбензол с общим выходом 53,3%. Корсон и Ипатьев [2], применив молярное соотношение бензол : циклогексен : $AlCl_3$ 1 : 1,3 : 0,19 (температура реакции 3—18°), получили главным образом 1,3,5-трициклогексилбензол, и заметно меньше (21%) — моно- и дициклогексилбензола; при соотношении 1 : 2 : 0,22 помимо трициклогексилбензола образуется большое количество тетрациклогексилбензола, выход же моно- и диалкилбензола снизился до ~11%. Берри [3], алкилируя бензол циклогексеном при молярном соотношении бензол : циклогексен : $AlCl_3$ 1,05 : 1 : 0,13, получил циклогексилбензол с выходом лишь 9,6% и большое количество высококипящих продуктов.

В реакции алкилирования нами был изучен ряд углеводородов — бензол, толуол *о*-, *м*- и *п*-ксилолы. Выбор этих углеводородов был обусловлен стремлением изучить как возможности нового катализатора, так и влияние числа и положения алкильных групп на выходы моно- и дициклогексилпроизводных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Во всех опытах катализатор был приготовлен в реакционной колбе в количестве, равном 0,01 *М* (из расчета на взятый алюминий) на 1 *М* циклогексена. Реакция проводилась в атмосфере сухого инертного газа. Для того чтобы активировать порошкообразный алюминий, к нему добавлялось небольшое количество бромистого аллила, а после начала реакции — расчетное количество бромистого этила. После того как бромистый этил прореагировал, в колбу вводился ароматический углеводород, в котором катализатор растворялся. Содержимое колбы нагревалось до ~70°, после чего к нему порциями добавлялось расчетное количество циклогексена, температура при этом поднималась до 100—120°. После окончания прибавления циклогексена реакционную массу нагревали еще 4 час. при 80—85°, затем разлагали водой, сушили над хлористым кальцием, отгоняли не вошедшие в реакцию компоненты, а остаток подвергали фракционной перегонке.

Циклогексен, использованный в реакциях, был получен из циклогексанола при дегидратации его над фосфорной кислотой. Количество ароматического углеводорода, которое бралось для реакции, составляло не менее 1 *М*.

Алкилирование бензола. Молярное соотношение бензол: циклогексен 1 : 1,5. Выход алкилата 76,5%, выход циклогексилбензола 20% в расчете на исходные продукты и 26% в расчете на алкилат; т. кип. 102—103° (1 *мм*); d_4^{20}0,9391; n_D^{20} 1,5235. Найдено: *MR* 52,16; вычислено *MR* 52,13. Литературные данные [1, 2]: т. кип. 240—243°; d_{16}0,947; n_D^{16} 1,527; т. кип. 238,6—238,8°; d_4^{20}0,944; n_D^{20} 1,5254. Выход дициклогексилбензола 33,3% в расчете на исходные продукты и 43% в расчете на алкилат; т. кип. 140—141° (1 *мм*); d_4^{20}0,9643; n_D^{20} 1,5355; найдено *MR* 78,32; вычислено *MR* 77,80. Продукт полностью кристаллизуется при 17°. Литературные данные [2]: т. кип. 335—340° (756 *мм*); d_4^{20}0,966; n_D^{30} 1,5357.

Алкилирование толуола. Молярные соотношения компонентов и выходы моно-, ди- и полиалкилированных продуктов представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что с увеличением количества взятого в реакцию циклогексена увеличивается выход ди- и полиалкилированных продуктов. Выделенные продукты имели следующие свойства: циклогексилтолуол — т. кип. 103—104° (1,5 *мм*); d_4^{20},09354; n_D^{20} 1,5245; найдено *MR* 56,72; вычислено *MR* 56,78. Литературные данные [4, 1]: т. кип. 254—260° (715 *мм*); d_4^{20}0,9343; n_D^{20} 1,5250; т. кип. 255—261°; d_{16}0,938; n_D^{16} 1,5270. Дициклогексилтолуол—т. кип. 154—156° (1 *мм*); d_4^{20}0,9614; n_D^{20} 1,5365; найдено *MR* 83,23; вычислено *MR*, 82,45. Литературные данные [5]: т. кип. 165—166° (3 *мм*); d_4^{20}0,9645; n_D^{20} 1,5378.

Таблица 1

Продукты алкилирования	Молярное соотношение толуол : циклогексен		
	1 : 1	1 : 1,2	1 : 1,5
Моноциклогексилтолуол	26	21	22
Дициклогексилтолуол	14	20	37
Полициклогексилтолуол	19	29	40

Алкилирование *о*-ксилола. Молярное соотношение *о*-ксилол: циклогексен 1 : 1; выходы продуктов алкилирования приведены в табл. 2. Циклогексилпроизводные *о*-ксилола, выделенные при перегонке из реакционной массы, имели следующие свойства: циклогексил-*о*-ксилол, т. кип. 101—103° (2 *мм*); d_4^{20} 0,9352; n_D^{20} 1,5275; найдено *MR* 61,94; вычислено *MR* 61,43. Найдено: С 89,42; 89,18; Н 11,11; 11,12%. $C_{14}H_{28}$. Вычислено: С 89,36; Н 10,63%.

Дициклогексил-*о*-ксилол, т. кип. 184—186° (1 *мм*); d_4^{20}0,9565; n_D^{20} 1,5385; найдено *MR* 88,50; вычислено *MR* 87,10. Найдено: С 89,14; 89,64; Н 11,11; 10,97%. $C_{20}H_{30}$. Вычислено: С 88,89; Н 11,11%.

Алкилирование *м*-ксилола. Молярное соотношение *м*-ксилол: циклогексен 1 : 1; выходы продуктов приведены в табл. 2. Свойства выделенных продуктов: циклогексил-*м*-ксилол, т. кип. 104—106° (3 *мм*); d_4^{20}0,9302; n_D^{20} 1,5245; найдено *MR* 61,98; вычислено *MR* 61,43. Литературные данные [1]: т. кип. 266—268° (763 *мм*); d_{18}0,931; n_D^{18} 1,525. Дициклогексил-*м*-ксилол, т. кип. 165—167° (1 *мм*); т. пл. 78°; по-видимому, это 1,3-диметил-4,6-дициклогексилбензол.

Алкилирование *р*-ксилола. Молярное соотношение *р*-ксилол : циклогексен 1 : 1; выходы продуктов представлены в табл. 2. Свойства выделенных продуктов: циклогексил-*р*-ксилол, т. кип. 107—108° (3 *мм*); d_4^{20}0,9345; n_D^{20} 1,5255, найдено *MR* 61,79, вычислено *MR* 61,43. Литературные данные [1]: т. кип. 261—263° (759 *мм*); d_{18}0,936; n_D^{18} 1,529. Дициклогексил-*р*-ксилол, т. кип. 185—187° (1 *мм*); т. пл. 130°. Бодро [1] выделил после нескольких перекристаллизаций из спирта дициклогексил-*р*-ксилол с т. пл. 156—157°. Разница в температуре плавления нашего продукта и продукта, полученного Бодро, объясняется тем, что при перекристаллизации выделяется симметричный изомер, имеющий более высокую температуру плавления.

Таблица 2

Ароматический углеводород	Выход алкилата в %	Выход моноалкилированного продукта в %		Выход диалкилированного продукта в %		Выход полиалкилированного продукта в %		Промежуточные фракции в %	
		на исходные продукты	на алкилат	на исходные продукты	на алкилат	на исходные продукты	на алкилат	на исходные продукты	на алкилат
Толуол	69	26	33	14	18	19	24	10	25
о-Ксилол	68	42	58	6	8	13	17	7	17
м-Ксилол	72	40	52	12	16	15	20	5	12
р-Ксилол	61	18	28	17	26	19	29	7	17

В табл. 3 представлены результаты по расходу углеводородов (молярный %) в реакции алкилирования при молярном соотношении катализатор: циклогексен 1 : 100.

Циклогексен вступает в реакцию полностью, ароматические углеводороды вступают в реакцию на 60—70%. Из табл. 2 видно, что большие выходы моноалкилированных продуктов при равных условиях проведения реакции получаются в случае *о*- и *м*-ксилола. Выход продуктов моноалкилирования понижается в ряду *о*-ксилол>*м*-ксилол>толуол>*р*-ксилол; выход же ди- и полиалкилированных продуктов в этом ряду возрастает: *о*-ксилол<*м*-ксилол<толуол<*р*-ксилол.

Таблица 3

Ароматический углеводород	Молярное соотношение компонентов	Расход в %	
		циклогексена	ароматического углеводорода
Толуол	1 : 1	100	69
о-Ксилол	1 : 1	98	68
м-Ксилол	1 : 1	100	72
р-Ксилол	1 : 1	100	71

ВЫВОДЫ

1. Этилалюминийбромиды являются более активным катализатором алкилирования ароматических углеводородов циклогексеном, чем хлористый алюминий.

2. В ряду *о*-ксилол, *м*-ксилол, толуол, *р*-ксилол выход моноциклогексилпроизводных уменьшается, а выход ди- и полициклогексилпроизводных возрастает.

Бухарестский университет
им. К. Пархона

Поступило
19.XII. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Boudroux, Ann. Chimie **11**, 511 (1929).
2. B. B. Corson, V. N. Ipatieff, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 645 (1937).
3. T. M. Beery, E. R. Keid, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 3142 (1927).
4. И. П. Пукерваник и Н. Т. Сидорова, Ж. общ. химии **7**, 642 (1937).
5. Е. С. Покровская, Труды Ин-та нефти АН СССР, т. 1, вып. 2, 264 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960. № 1

А. П. МЕЩЕРЯКОВ, Л. В. ПЕТРОВА и А. Д. ПЕТРОВ

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛКЕНОВ, АНГИДРИДОВ И ХЛОРАНГИДРИДОВ КИСЛОТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

Реакция алкенов с ангидридами и хлорангидридами монокарбоновых кислот и с хлорангидридами моноэтиловых эфиров дикарбоновых кислот в присутствии галогенидов металлов позволяет получать α, β-непредельные кетоны, β-хлоркетоны, предельные и непредельные кетокислоты нормального и разветвленного строения. Эта реакция была предложена в работах Кондакова [1], Крапивина [2], Густавсона [3] и др. Кондаков изучал взаимодействие алкенов (изобутилена, триметилэтилена и тетраметилэтилена) с ангидридом и хлорангидридом уксусной кислоты в присутствии хлористого цинка и рассматривал ее как реакцию присоединения. Крапивин изучал эту же реакцию, но в присутствии $AlCl_3$ рассматривал ее как реакцию замещения. Механизм этой реакции, данный Кондаковым, мы считаем более правильным, так как нам, а также ряду исследователей, удалось выделить первичные продукты реакции — β-галоидокетоны. Несколько позднее Блан [4] применил реакцию Кондакова к циклическим непредельным углеводородам. С целью получения α, β-непредельных кетонов эту реакцию изучали Шоллер и Золлер [5], Колонж и Мостафи [6], Стевенс [7], Бирнс и Доумани [8], Петров и Каплан [9] и др.

Однако в литературе не освещен вопрос о реакционной способности алкенов, ангидридов и хлорангидридов кислот в зависимости от их строения, а также нет сведений о порядке присоединения к алкенам смешанных ангидридов. Различные алкены, в зависимости от их строения, вступая в реакцию с одним и тем же ангидридом и хлорангидридом кислот, образуют α, β-непредельные кетоны с различными выходами. В табл. 1 показаны выходы непредельных кетонов, полученных нами в реакции уксусного ангидрида с алкенами различного строения, в присутствии хлористого цинка.

Из данных табл. 1 видно, что реакционная способность алкенов зависит от числа алкильных групп, находящихся при двойной связи алкена. Из указанных алкенов самым реакционноспособным является тетраметилэтилен, который, будучи четырехзамещенным этиленом, наиболее активно реагировал с уксусным ангидридом и давал 3,3,4-триметилпентен-4-он-2, с выходом 69%. Повышенная реакционная способность тетраметилэтилена объясняется влиянием метильных групп, которые увеличивают электронную плотность двойной связи алкена, облегчая реакцию присоединения к алкену ангидрида или хлорангидрида кислоты, сравнительно с незамещенным этиленом. 1,1-Динеопентилэтилен (α-форма триизобутилена) образует с уксусным ангидридом в присутствии хлористого цинка 6,6-димитил-4-неопентилгептен-3-он-2 с выходом 30%, в то время как однозамещенный алкен гексен-1 (в тех же условиях) образует с тем же ангидридом октен-4-он-2 с выходом лишь 2,3%. На выход конечных продуктов реакции ацетилирования

олефинов существенное влияние оказывает также строение ангидридов и хлорангидридов кислот.

Для реакции ацетилирования нами были взяты ангидриды уксусной, н. масляной, изомасляной и триметилуксусной кислот, а также ацетилхлорид и хлорангидриды н. масляной, изомасляной, капроновой

Таблица 1

Наименование исходных соединений алкен + ангидрид уксусной кислоты	Выход непредельного кетона в %
$CH_2=CH_2$	Не реагировал
$CH_3-CH=CH-CH_3$	7,0
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	2,3
$CH_3-CH=C(CH_3)-CH_3$	31,0
$CH_3-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3$	69,0
$CH_3-C(CH_3)(CH_3)-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ и $CH_3-C(CH_3)=CH-C(CH_3)_3$ (изомеры)	60,0
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(=CH_2)-CH_2-C(CH_3)_3$	30,0

и каприловой кислот. В табл. 2 приведены выходы (в процентах) непредельных кетонов при взаимодействии тетраметилэтилена с ангидридами различных кислот в присутствии хлористого цинка.

Таблица 2

Наименование исходных соединений ангидриды кислот + тетраметилэтилен	Выход непредельных кетонов в %
Уксусной	69,0
н. Масляной	21,0
Изомасляной	6,3
Триметилуксусной	Не реагирует
Хлорангидрид изомасляной кислоты	9,3

Мы видим, что хлорангидриды кислот вступают в реакцию с олефинами в присутствии галогенидов металлов несколько активнее, чем ангидриды соответствующих кислот, образуя β-хлоркетоны, превращающиеся затем в непредельные кетоны. С повышением молекулярного веса ангидрида и хлорангидрида кислоты их реакционная способность снижается. Увеличение степени разветвления кислоты также заметно уменьшает реакционную способность ее ангидрида. Выход кетонов в случае применения ангидрида изомасляной кислоты втрое меньше, чем в реакции с н.масляным, а ангидрид триметилуксусной кислоты вовсе не вступает в реакцию, что связано с пространственными затруднениями.

Поскольку ангидриды высших кислот, начиная с ангидрида н.масляной и изомасляной кислот, по сравнению с уксусным ангидридом, обладают пониженной реакционной способностью, представляло инте-

рес выяснить реакционноспособность смешанных ангидридов в реакциях с алкенами и установить, с каким из двух ацильных остатков смешанного ангидрида будет реагировать алкен — с ацилом высшей или низшей кислот. Получением смешанных ангидридов и изучением реакций их с аммиаком, анилином, фенилгидразином и гидразингидратом занимался Аутенрит [10], их стабильность изучали Роуст [11] и Бегаль [12]. Голд и Джефферсон [13] изучали гидролиз и разложение смешанного ангидрида уксусной и муравьиной кислот. Вилланд и Штимминг [14] изучали относительную ацилирующую способность ацильных остатков в смешанных ангидридах карбоновых кислот на примере взаимодействия с гидроаксиламином. Для выяснения реакционной способности смешанных ангидридов в реакции с алкенами нами была изучена реакция уксусномасляного ангидрида с тетраметилэтиленом в присутствии хлористого цинка. Из продуктов реакции был выделен преимущественно 5,5,6-триметилгептен-5-он-4. Этот же кетон синтезировался нами из ангидрида н.масляной кислоты и тетраметилэтилена в присутствии хлористого цинка.

Проба смешения семикарбазона кетона, полученного из уксусномасляного ангидрида и семикарбазона кетона, полученного из н.-масляного ангидрида и тетраметилэтилена, не показала депрессии. Следовательно, при взаимодействии смешанного ангидрида с алкеном в присутствии хлористого цинка в реакцию вступает в основном ацильная (катионоидная) группа высшей кислоты, образуя кетогруппу, а ацидная (анионоидная) группа низшей кислоты образует эфирную группу кетоэфира, которая при распаде дает низшую кислоту. Таким образом, предварительного диспропорционирования смешанного ангидрида с образованием двух простых (симметричных) ангидридов не происходит, так как, в противном случае, должен был бы образоваться в основном непредельный кетон за счет более реакционноспособного уксусного ангидрида.

Реакционная способность дихлорангидридов и хлорангидридов моноэтиловых эфиров двух основных кислот также зависит от степени разветвления кислот. Дихлорангидриды и хлорангидриды моноэтиловых эфиров диметил-и диэтилмалоновых кислот являются весьма инертными и не вступают в реакцию с алкенами в присутствии $ZnCl_2$, $SnCl_4$ при 0—80°. Такая инертность хлорангидридов разветвленных кислот объясняется пространственными трудностями, определяемыми их строением.

Таблица 3

Наименование исходных соединений: алкен + хлорангидрид моноэтилового эфира адипиновой кислоты	Выход этилового эфира хлоркетокислоты в %
$CH_2=CH_2$	Не реагировал
$CH_3-CH=CH_2$	67,0
$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	60,0
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	44,0
$CH_3-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3$	82,4

Из табл. 3 видно, что из всех указанных алкенов, так же как и в реакциях с ангидридами и хлорангидридами монокарбоновых кислот, наиболее эффективно реагировал тетраметилэтилен, образуя этиловый эфир 8-хлор-7,7,8-триметил-6-кетононановой кислоты с выходом 82,4% от теорет. Сопоставляя выходы непредельных α, β-кетонов, полученных из тетраметилэтилена, ангидридов или хлорангидридов монокарбоновых кислот (табл. 2), с выходом этилового эфира хлоркетокислоты (табл. 3) из того же алкена и хлорангидрида моноэтилового эфира адипиновой кислоты, видно, что последний является более реакционноспособным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция ацетилирования олефинов ангидридами и хлорангидридами кислот проводилась в описанных ранее условиях [15].

3-Метилпентен-2-он-4 получался нами из бутена-2 и уксусного ангидрида в присутствии хлористого цинка, при температуре 20°, в течение 12 час. В синтез было взято: 420 *г* уксусного ангидрида (т. кип. 137—138°); 224 *г* бутена-2 и 136 *г* $ZnCl_2$. Не вошедший в реакцию бутен-2 конденсировался (130 *г*) при — 73°. Основной продукт реакции разлагался водой на холоду. Верхний слой отделялся, промывался небольшим количеством воды, нейтрализовался насыщенным раствором соды, промывался водой. Ввиду большого смолообразования продукт реакции извлекался эфиром, последний отгонялся и продукт разгонялся. Получено 25 *г* кетона (7% от теорет.) с т. кип. 138—140°; d_4^{20}0,8440; n_D^{20} 1,4475; найдено *MR* 29,95; вычислено *MR* 29,45.

Семикарбазон имеет т. пл. 177°. Найдено: N 26,49%. $C_7H_{13}ON_3$. Вычислено: N 27,00%.

Октен-4-он-2 получался взаимодействием гексена-1 с уксусным ангидридом в присутствии хлористого цинка. Реакция проводилась при температуре 40° и перемешивании в течение 18 час. Выход кетона 2,3%; d_4^{20}0,8740; n_D^{20} 1,4439; найдено *MR* 38,68; вычислено *MR* 39,64.

2,3,3-Триметилпентен-1-он-4 синтезировался в условиях, описанных в работе Мещерякова и Петровой [16].

5,5,6-Триметилгептен-6-он-4 получался из тетраметилэтилена и ангидрида н.масляной кислоты в присутствии хлористого цинка. В синтез взято: тетраметилэтилена 70 *г*, ангидрида н.масляной кислоты 76 *г*, хлористого цинка 30 *г*. Опыт проводился при температуре 40—50°. Разгонкой был выделен кетон с выходом 20,6% от теорет. (т. кип. 180—183°; d_4^{20}0,8631; n_D^{20} 1,4365; найдено *MR* 46,62; вычислено *MR* 47,92. Расхождение в величинах *MR* указывает на примесь димера тетраметилэтилена. Молекулярный вес кетона: найдено *M* 153,3; $C_{10}H_{18}O$. Вычислено *M* 154,0 для мономера. Семикарбазон его имеет т. пл. 138—139°. Найдено: N 19,13%. $C_{11}H_{21}N_3O$. Вычислено: N 19,52%.

2,4,4,5-Тетраметилгексен-1-он-4 получался из тетраметилэтилена и хлорангидрида изомасляной кислоты (т. кип. 92—94°) в присутствии хлористого цинка с выходом 7,7%, а в присутствии $SnCl_4$ — 9,3%. 2,4,4,5-Тетраметиленгексен-1-он-4 имеет т. кип. 165—170°; d_4^{20}0,8572; n_D^{20} 1,4385; найдено *MR* 46,77; вычислено *MR* 46,74. Найдено: C 77,13; H 11,85%. $C_{10}H_{18}O$. Вычислено: C 77,90; H 11,69%.

Семикарбазон имеет т. пл. 188—189°. Найдено: N 18,83%. $C_{11}H_{21}N_3O$. Вычислено: N 19,52%.

Смесь кетонов 4,6,6-триметилгептен-3-она-2 и 4,4-диметил-3-изопропилен-она-2 синтезировалась из диизобутилена Бутлерова (80% 2,2,4-триметилпентен-4 и 20% 2,2,4-триметилпентен-3) и уксусного ангидрида, в присутствии хлористого цинка [8]. Полученная нами смесь кетонов характеризовалась следующими свойствами: т. кип. 65—68° (2 *мм*); d_4^{20}0,8419; n_D^{20} 1,4467; найдено *MR* 48,08; вычислено *MR* 47,93. Найдено: C 77,31; H 11,63%. $C_{10}H_{18}O$. Вычислено: C 77,92; H 11,70%.

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 159—160°. Найдено: N 16,67%. $C_{16}H_{22}O_4N_4$. Вычислено: N 16,76%.

Синтезы 6,6-диметил-4-неопентилгептен-3-она-2, 2,7,7-триметил-5-неопентилоктен-4-она-3 и 2,5,7,7-тетраметилоктен-4-она-3 были описаны ранее [15].

Реакция присоединения к тетраметилэтилену уксусномасляного ангидрида. Смешанный ангидрид уксусной и н.масляной кислот получался кетенированием н. масляной кислоты с выходом 56%. Температура кипения его 165—175°. В реакцию было взято: 33,2 *г* тетраметилэтилена,

51,5 *г* уксусномасляного ангидрида и 10,0 *г* хлористого цинка. Синтез проводился при температуре 40—50° и перемешивании в течение 12 час. Продукт реакции обрабатывался также, как в описанных выше опытах. В реакцию вступило 13,2 *г* тетраметилэтилена. Двукратной разгонкой на колонке эффективностью в 18 теоретических тарелок выделен основной продукт реакции с т. кип. 180—182° в количестве 12,2 *г* (81% на вошедший в реакцию тетраметилэтилен); d_4^{20}0,8280; n_D^{20} 1,4265; найдено *MR* 47,45; вычислено *MR* 47,92.

Семикарбазон имеет т. пл. 139—140°. Проба смешения семикарбазона кетона, полученного из ангидрида н. масляной кислоты и тетраметилэтилена, и кетона, полученного из уксусномасляного ангидрида и того же алкена, плавилась при температуре 138,5—139,5° и депрессии не показала. Найдено: N 19,18%; $C_{11}H_{21}N_3O$. Вычислено N 19,52%. Молекулярный вес: найдено *M* 152,4. $C_{10}H_{18}O$. Вычислено *M* 154,0.

Этиловый эфир 8-хлор-6-кетононановой кислоты получался из пропилена и хлорангидрида моноэтилового эфира адипиновой кислоты в присутствии хлористого цинка. Опыт проводился в автоклаве при температуре 20—25° и давлении 7 *атм*. Взято: 170 *г* хлорангидрида моноэтилового эфира адипиновой кислоты; 28 *л* пропилена; 17,0 *г* хлористого цинка. Получено эфира — 131 *г* (66,8%) с т. кип. 118—122° (4 *мм*) (при разгонке заметно разлагается с отщеплением HCl): d_4^{20}1,0070; n_D^{20} 1,4350; найдено *MR* 60,54; вычислено *MR* 59,53.

Этиловый эфир 8-хлор-6-кетодеценовой кислоты. Синтезировался из бутена-1 и хлорангидрида моноэтилового эфира адипиновой кислоты в присутствии хлористого цинка. Хлорангидрид моноэтилового эфира адипиновой кислоты получался взаимодействием моноэтилового эфира адипиновой кислоты с треххлористым фосфором; он имел следующие свойства: т. кип. 155—158° (60 *мм*); d_4^{20}1,0890; n^{20} 1,4399; найдено *MR* 46,38; вычислено *MR* 46,81. Литературные данные [17]; т. кип. 128° (17 *мм*). Синтез эфира проводился в металлической уточке, которая предварительно охлаждалась; в нее загружались исходные вещества: 225 *г* хлорангидрида моноэтилового эфира адипиновой кислоты, 144 *г* жидкого бутена-1 и 16 *г* $ZnCl_2$. Реакционная смесь интенсивно перемешивалась на качалке: 2 часа при температуре 0°, а затем 6 час. при температуре 20°. Бутен-1, не вошедший в реакцию, конденсировался в ловушке, которая охлаждалась смесью сухого льда с ацетоном. В реакцию вступило 90 *г* бутена-1. Продукт реакции промывался водой, 5%-ным раствором соды, снова водой, сушился над $CaCl_2$ и разгонялся в вакууме; т. кип. 145—150° (6 *мм*) (при разгонке разлагался с частичным отщеплением HCl). Выход эфира 60%; d_4^{20}1,0098; n_D^{20} 1,4363; найдено *MR* 64,09; вычислено *MR* 64,14.

Этиловый эфир 8-хлор-6-кетододекановой кислоты. Получался из гексена-1 и хлорангидрида моноэтилового эфира адипиновой кислоты. В синтез взято: 45 *г* гексена-1, 67 *г* хлорангидрида моноэтилового эфира адипиновой кислоты и 6 *г* хлористого цинка. Реакция проводилась в 0,5-*л* круглодонной колбе с шариковым холодильником, снабженным ртутным затвором и мешалкой. Опыт проводился при температуре 20°, при перемешивании в течение 18 час. Продукт реакции разлагался водой и обрабатывался так же, как в выше описанном синтезе. Разгонкой выделено этилового эфира 8-хлор-6-кетододекановой кислоты 37 *г* (44%) с т. кип. 160—168° (30 *мм*); d_4^{20}1,0023; n_D^{20} 1,4348; найдено *MR* 72,23; вычислено *MR* 73,38. Расхождение величин молекулярных рефракций объясняется тем, что в процессе разгонки идет довольно значительное разложение продукта реакции с отщеплением HCl.

Этиловый эфир 8-хлор-7,7,8-триметил-6-кетононановой кислоты получался из тетраметилэтилена и хлорангидрида моноэтилового эфира адипиновой кислоты. Опыт проводился в условиях, описанных выше.

В синтез было взято: 137 *г* хлорангидрида моноэтилового эфира адипиновой кислоты, 60 *г* тетраметилэтилена и 6 *г* хлористого цинка. Продукт реакции разлагался водой на холоду и обрабатывался обычным путем. Разгонкой было выделено 160 *г* эфира (82,4%); т. кип. 152—155° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4529; d_4^{20} 0,9822; найдено *MR* 67,03; вычислено *MR* 69,52. В процессе перегонки в вакууме идет разложение с отщеплением HCl.

ВЫВОДЫ

1. Реакционная способность алкенов в реакциях с ангидридами, хлорангидридами монокарбоновых кислот и с хлорангидридами моноэтиловых эфиров дикарбоновых кислот, в присутствии галогенидов металлов, существенно зависит от строения исходного алкена. На примере сравнения реакций: гексена-1 и тетраметилэтилена с уксусным ангидридом и хлорангидридом моноэтилового эфира адипиновой кислоты установлена большая реакционная способность разветвленного алкена.

2. В реакциях с алкенами реакционная способность ангидридов, хлорангидридов монокарбоновых кислот и хлорангидридов дикарбоновых кислот также зависит и от строения последних. На примерах реакций тетраметилэтилена с ангидридом триметилуксусной, хлорангидридами моноэтиловых эфиров диметил- и диэтилмалоновых кислот показана инертность последних, определяемая их весьма разветвленным строением.

3. При взаимодействии смешанного ангидрида с алкеном в присутствии хлористого цинка по месту двойной связи алкена присоединяется ацильная группа высшей кислоты, образуя кетогруппу.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кондаков, Ж. русск. хим. о-ва, **25**, 439 (1893); **26**, 5, 232 (1894).
2. С. Г. Крапивин, Действие галоидгидринов уксусной кислоты на ненасыщенные углеводороды в присутствии галоидных солей алюминия, М., 1909, стр. 155.
3. Г. Г. Густавсон. Органические соединения в их отношениях к галоидным солям алюминия, 1883.
4. G. Blanc, Bull. Soc. chim. France **19**, 703 (1898).
5. W. Scholler. C. Zöller, Амер. пат. 1737203; Chem. Zbl. **2**, 1133 (1930).
6. J. Colonge, K. Mostafavi, Bull. Soc. chim. France, **6**, 353 (1939).
7. S. Stewens, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 450 (1934).
8. A. Byrns, T. Doumani, Industr. and Engng. Chem. **35**, 349 (1943).
9. А. Д. Петров и Е. П. Каплан, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1947**, 302.
10. W. Autenricht, Ber. **34**, 168 (1901).
11. H. Rousset, Bull. Soc. chim. France, **13**, 330 (1895).
12. A. Behal, Ann. Chem. phys. (7), **19**, 274 (1900); (7) 20, 411 (1900).
13. V. Gold, E. Jefferson, J. Chem. Soc. 1953, 1416.
14. T. Wieland, D. Stimming, Liebigs Ann. Chem., **579**, 97 (1953).
15. А. П. Мещеряков и Л. В. Петрова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1951**, 576
16. А. П. Мещеряков и Л. В. Петрова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 1057.
17. E. E. Bleis, A. Kochler, Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 226 (1910).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

Ю. Т. СТРУЧКОВ и С. Л. СОЛЕНОВА

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЗАТРУДНЕНИЯ И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ

СООБЩЕНИЕ 1. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЗАТРУДНЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ ПОЛИГАЛОИДБЕНЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Классическая проблема пространственных затруднений в последнее время вновь приобрела весьма актуальное значение в связи с развитием так называемого конформационного анализа, т. е. осознанием того факта, что взаимное влияние атомов в молекуле отнюдь не исчерпывается их взаимодействием через ковалентные связи и что форма (конфигурация, конформация) молекулы, а в ряде случаев и ее реакционная способность зависят и от взаимодействия валентно не связанных атомов. Если расстояния между этими атомами оказываются меньше суммы их ван-дер-ваальсовых (межмолекулярных) радиусов, силы отталкивания начинают превалировать над силами притяжения и молекула будет стерически напряженной, т. е. обладающей повышенной энергией. Естественно, что эти пространственные затруднения могли бы быть устранены, т. е. расстояния между валентно не связанными атомами увеличены до нормы, путем изменения других геометрических параметров молекулы, т. е. длин связей и валентных углов. Теоретические расчеты и многочисленные опытные факты [1,2] показывают, однако, что силовые постоянные растяжения химических связей намного больше силовых постоянных искажения валентных углов, энергия которого сравнима с энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия. Поэтому единственной возможностью устранения пространственных затруднений должно быть искажение валентных углов или поворот вокруг одинарной связи, зачастую влекущий за собой нарушение сопряжения между частями молекулы, соединенными этой связью (например, дифенил и его производные), или нарушение копланарности системы (например, 3,4,5,6-дибензфенантрен). Следовательно, в этих случаях существует определенное взаимодействие между ван-дер-ваальсовым отталкиванием и химическими силами, стремящимися обеспечить копланарность молекулы.

Итак, в настоящее время расплывчатый в прошлом термин пространственные затруднения приобрел вполне отчетливое содержание: это — отталкивание между валентно не связанными атомами, приводящее к повышению энергии молекулы и к изменению ее «нормальной» конформации (которая при отсутствии этих затруднений явилась бы наиболее выгодной), т. е. влекущее за собой искажение валентных углов и не выгодные в отношении сопряжения повороты вокруг одинарных связей и нарушение копланарности. Несмотря на большой прогресс в понимании природы пространственных затруднений, мы еще далеки от их количественного описания, т. е. от установления зависимости между ван-дер-ваальсовым сжатием и изменением угловых параметров. Основная причина этого заключается как в отсутствии количественного выражения для потенциала ван-дер-ваальсового взаимодействия, так и в условном смысле констант деформации валентных углов. Теоре-

тические расчеты [2] этого потенциала требуют пока столь серьезных допущений и упрощений, что их значимость оказывается весьма сомнительной. Не случайно поэтому роль стерических затруднений оценивают в большинстве случаев a posteriori, т. е. приписывают им необычное и необъяснимое другими факторами поведение молекул в реакциях вместо того, чтобы предсказать своеобразие реакционной способности (стереоспецифичность в широком смысле слова) на основании конкретных геометрических параметров молекул и, в частности, имеющихся в них пространственных затруднений.

Сложность удовлетворительного теоретического расчета роли пространственных затруднений делает наиболее целесообразным, с оговорками — «в настоящее время и в практическом отношении», полуэмпирический подход к проблеме, т. е. установление зависимости между ван-дер-ваальсовым сжатием и искажением валентных углов путем изучения геометрии большого числа стерически напряженных молекул. Самым непосредственным способом установления этой зависимости будет изучение статической геометрии молекул, ибо выводы, делаемые на основании реакционной способности, по необходимости будут неоднозначны из-за незнания геометрии переходного состояния. Тем самым устанавливается непосредственная связь между конформационным анализом и органической кристаллохимией — наиболее мощным инструментом исследования «замороженных» молекул. Основные идеи органической кристаллохимии, сформулированные и развитые на основе большого экспериментального материала Китайгородским в его монографии [1] и многих позднейших статьях, безусловно найдут поэтому широкое поле применения в разработке проблем геометрии молекул и, в частности, конформационного анализа.

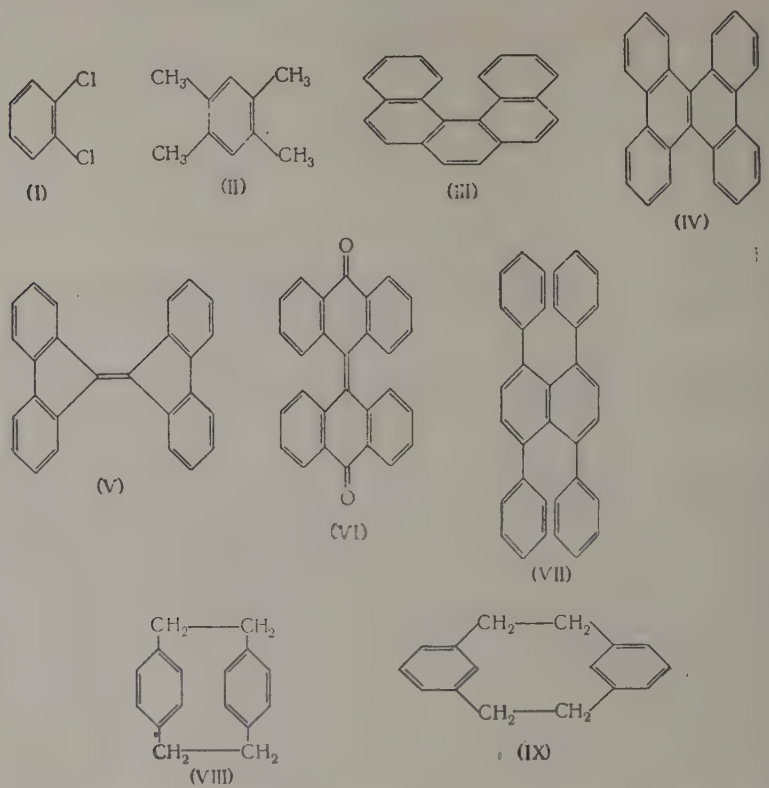
Изучение статических деформаций в стерически напряженных или, как их иногда называют, перегруженных («overcrowded») молекулах представляет интерес и с той точки зрения, что эти деформации, по-видимому, могут служить моделью динамических искажений, вызванных приближением молекулы реагента к нормальной (ненапряженной) молекуле в ходе химической реакции. Конечно, эти искажения не поддаются непосредственному наблюдению; тем не менее характер деформации молекулы, вызванной внедрением в ее область ван-дер-ваальсового отталкивания молекулы реагента, особенно не несущего заряда, и структура активного комплекса, образуемого «слиянием» обоих компонентов, легко могут быть поняты по аналогии с «перегруженными» структурами.

Во многих отношениях наибольший интерес представляет изучение стерически напряженных ароматических систем, которые удобно подразделить [3] на четыре группы*: 1) замещенные бензолы, например ортодихлорбензол (I) и дурол (II); 2) полициклические системы, например 3,4,5,6-дибензфенантрен (III) и тетрабензнафталин (IV); 3) тетрафенилэтилены с мостиками во всех 2-положениях, например дифлуоренилиден (V) и диантронилиден (диантрон, VI); 4) молекулы с «избытком» фенильных групп, например 1,4,5,8-тетрафенилнафталин (VII), ди-пара-(VIII) и ди-мета-ксилилен (IX).

К сожалению, ни одна из этих групп до сих пор не исследована сколько-нибудь подробно.

Удачные попытки анализа конформации «гибких» молекул, основанного на простейшей оценке пространственных затруднений как суммы сокращений расстояний между валентно не связанными атомами, можно найти в работах по структурам тетрайодэтилена [4], йодоформа [5], галогенидов дифенилйодония [6], йодида тетрафенилфосфония [7] и дру-

* Ортопроизводные бифенила с равным правом могут быть отнесены как к первой, так и к четвертой группе.

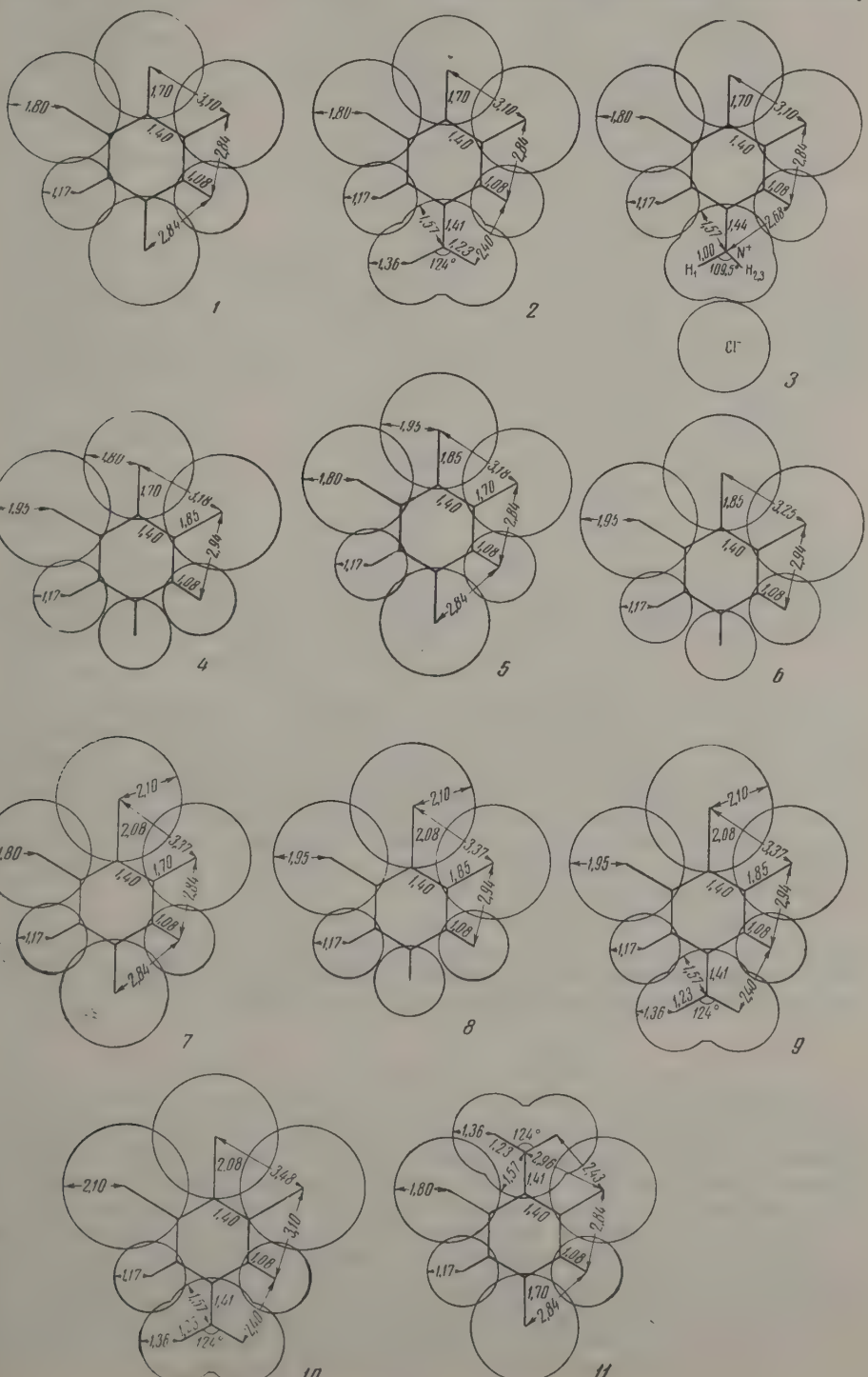


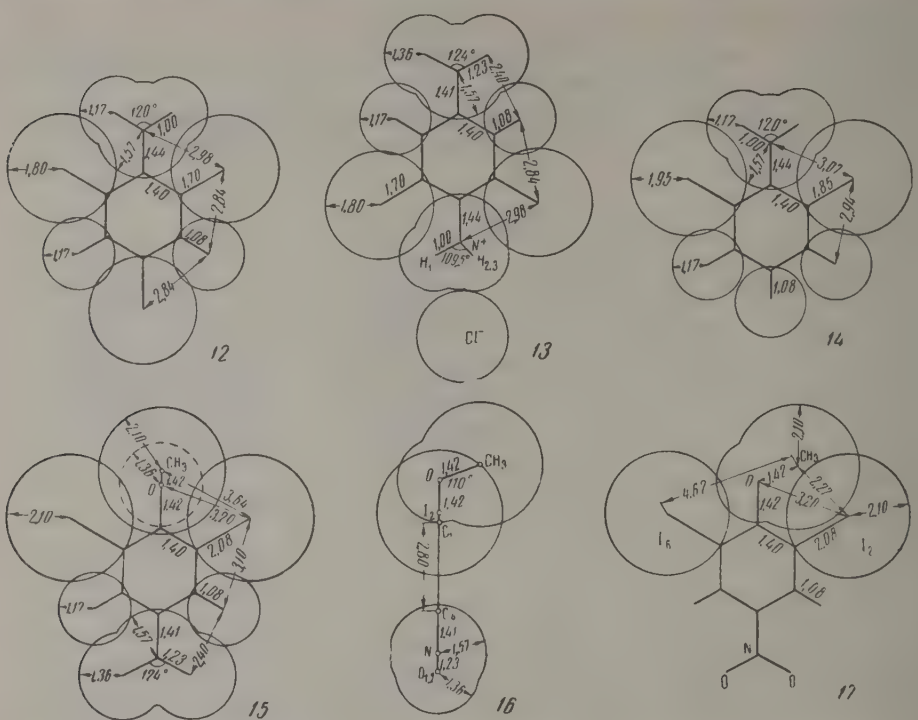
гих, выполненных в Лаборатории рентгеноструктурного анализа нашего института. Однако эти же работы показали необходимость систематического изучения большой серии простейших в геометрическом отношении молекул, т. е. молекул, стерические препятствия в которых описываются минимальным числом параметров. Весьма привлекательны в этом отношении полизамещенные производные бензола, так как основой их молекул является относительно жесткое бензольное ядро, так что пространственные затруднения должны сводиться в основном к взаимодействию соседних ортозаместителей с сопутствующим искажением внешних по отношению к ядру валентных углов. Среди них наиболее удачными объектами будут полигалоидбензолы, ибо атомы галоидов легко и точно локализуются рентгенографически; для них известны надежные значения межмолекулярных радиусов, и синтез указанных соединений достаточно прост.

Нами было проведено предварительное рентгеноструктурное исследование 15 соединений указанного типа. Ниже приводится таблица и фиг. 1—17, иллюстрирующие стерическую напряженность их молекул. При расчете пространственных затруднений, т. е. расстояний между валентно не связанными атомами, предполагалось, что молекулы обладают идеальной конфигурацией, т. е. являются плоскими (копланарными), имеют нормальные валентные углы (120°) и обычные длины связей: C—C=1,40; C—H=1,08; C—Cl=1,70; C—Br=1,85; C—J=2,08; C—N (нитрогруппы)=1,41; C—N (аминогруппы)=1,44; C—O=1,42; N—O=1,23; N—H=1,00 Å. Для межмолекулярных радиусов приняты стандартные значения: $R_C=1{,}80$; $R_H=1{,}17$; $R_O=1{,}36$; $R_N=1{,}57$; $R_{Cl}=1{,}80$; $R_{Br}=1{,}95$ и $R_J=2{,}10$ Å. Метильная группа рассматривалась как шар радиуса 2,10 Å. Нитрогруппа считалась копланарной бензольному ядру; аминогруппа также считалась копланарной с валентным углом 120°, аммонийная группа — тетраэдрической с валентными углами 109,5°. Расчет пространственных затруднений в молекуле 2,6-дийод-4-нитроанизола

проводился для двух конфигураций: метоксигруппа в плоскости бензольного ядра и перпендикулярно к нему (на фиг. 15—17 эта конфигурация изображена в двух проекциях).

В таблице через D обозначено расстояние между центрами валентно не связанных атомов, через D' — сумма соответствующих межмолеку-





Фиг. 1—17. Геометрия идеальных молекул полигалоидбензолов и их производных:
1 — 1,3,4,5-тетрахлорбензол; *2* — 3,4,5-трихлорнитробензол; *3* — хлоргидрат 3,4,5-трихлоранилина; *4* — 2,6-дибромхлорбензол; *5* — 2,4,6-трихлорбромбензол; *6* — 1,2,3-трибромбензол; *7* — 2,4,6-трихлорйодбензол; *8* — 2,6-дибромйодбензол; *9* — 3,5-дибром-4-йоднитробензол; *10* — 3 4,5-трийоднитробензол; *11* — 2,4,6-трихлорнитробензол; *12* — 2,4,6-трихлоранилин; *13* — хлоргидрат 2,6-дихлор-4-нитроанилина; *14* — 2,6-дибромanилин; *15* — *17* — 2,6-дийод-4-нитроанизол

лярных радиусов, через $\Delta D = D' - D$ — разность этих величин, являющаяся мерой пространственных затруднений между данной парой атомов. На данной стадии разработки проблемы пространственных затруднений в качестве условной меры общей стерической напряженности молекулы можно принять сумму сокращений, т. е. $\Sigma\Delta D$, взятую по всем парам атомов; ее значения также приведены в таблице. Разумеется, в дальнейшем удастся выработать более строго определяемые параметры стерической напряженности.

Пространственные затруднения в большинстве молекул весьма значительны. Известно, что зависимость между сокращением расстояния ΔD между валентно не связанными атомами и соответствующим искажением валентного угла $\Delta\varphi$ приблизительно такова [1]:

ΔD(Å)	0,3	0,5	0,8
$\Delta\varphi$(град.)	5	10	25

Следовательно, во многих из рассмотренных молекул следует ожидать заметных искажений валентных углов. Наибольшими пространственными затруднениями характеризуются молекулы 2,4,6-трихлорнитробензола и 2,6-дийод-4-нитроанизола. В случае 2,4,6-трихлорнитробензола нитрогруппа безусловно должна быть повернута перпендикулярно к ядру. Для 2,6-дийод 4-нитроанизола также более выгодна конфигурация с метоксигруппой, перпендикулярной ядру. Однако и в этом случае пространственные затруднения остаются очень значительными, т. е. неизбежно искажение валентных углов. Нами было показано экспериментально, что в молекуле 2,4,6-трихлорбромбензола с суммой сокращений 1,58 Å наблюдаются значительные искажения валентных углов.

Таблица

Пространственные затруднения в молекулах полигалоидбензолов и их производных

Соединение	D в Å	D' в Å	ΔD в Å	$\Sigma\Delta D$ в Å
1,3,4,5-Тетрахлорбензол	Cl—Cl=3,10	Cl—Cl=3,60	0,50	
(см. фиг. 1)	Cl—H=2,84	Cl—H=2,95	0,11	1,44
3,4,5-Трихлорнитробензол	Cl—Cl=3,10	Cl—Cl=3,60	0,50	
(см. фиг. 2)	Cl—H=2,84	Cl—H=2,95	0,11	1,48
	H—O=2,40	H—O=2,53	0,13	
Хлоргидрат 3,4,5-трихлор-	Cl—Cl=3,10	Cl—Cl=3,60	0,50	
анилина (см. фиг. 3)	Cl—H=2,84	Cl—H=2,95	0,11	1,34
	H—N=2,68	H—N=2,74	0,06	
2,6-Дибромхлорбензол	Cl—Br=3,18	Cl—Br=3,75	0,57	1,50
(см. фиг. 4)	Br—H=2,94	Br—H=3,12	0,18	
2,4,6-Трихлорбромбензол	Br—Cl=3,18	Br—Cl=3,75	0,57	
(см. фиг. 5)	Cl—H=2,84	Cl—H=2,95	0,11	1,58
1,2,3-Трибромбензол	Br—Br=3,25	Br—Br=3,90	0,65	
(см. фиг. 6)	Br—H=2,94	Br—H=3,12	0,18	1,66
2,4,6-Трихлорйодбензол	J—Cl=3,30	J—Cl=3,90	0,60	
(см. фиг. 7)	Cl—H=2,84	Cl—H=2,95	0,11	1,64
2,6-Дибромйодбензол	J—Br=3,37	J—Br=4,05	0,68	
(см. фиг. 8)	Br—H=2,94	Br—H=3,12	0,18	1,72
3,5-Дибром-4-йоднитробензол	J—Br=3,37	J—Br=4,05	0,68	
(см. фиг. 9)	Br—H=2,94	Br—H=3,12	0,18	1,98
	H—O=2,40	H—O=2,53	0,13	
3,4,5-Трийоднитробензол	J—J=3,48	J—J=4,20	0,72	
(см. фиг. 10)	J—H=3,10	J—H=3,27	0,17	2,04
	H—O=2,40	H—O=2,53	0,13	
2,4,6-Трихлорнитробензол	Cl—N=2,96	Cl—N=3,37	0,41	
(см. фиг. 11)	Cl—O=2,43	Cl—O=3,16	0,73	2,72
	Cl—H=2,84	Cl—H=2,95	0,11	
2,4,6-Трихлоранилин	Cl—N=2,98	Cl—N=3,37	0,39	
(см. фиг. 12)	Cl—H=2,84	Cl—H=2,95	0,11	1,44
Хлоргидрат 2,6-дихлор-	H—O=2,40	H—O=2,53	0,13	
4-нитроанилина (см. фиг. 13)	Cl—H=2,84	Cl—H=2,95	0,11	1,37
	Cl—N=2,98	Cl—N=3,37	0,39	
2,6-Дибромanилин (см. фиг. 14)	Br—N=3,07	Br—N=3,52	0,45	
	Br—H=2,94	Br—H=3,12	0,18	1,62
2,6-Дийод-4-нитроанизол:	J—O(CH_3)=3,20	J—O=3,46	0,26	
а)метоксигруппа перпендику-	J—CH_3=3,64	J—CH_3=4,20	0,56	
лярна ядру	J—H=3,10	J—H=3,27	0,17	
(см. фиг. 15 и 16)	H—O(NO_2)=2,40	H—O=2,53	0,13	2,24
б) метоксигруппа в плоскости	J—O(CH_3)=3,20	J—O=3,46	0,26	
ядра (см. фиг. 17)	J_2—CH_3=2,27	J—CH_3=4,20	1,93	
	J_6—CH_3=4,62	J—CH_3=4,20	—	
	J—H=3,10	J—H=3,27	0,17	
	H—O(NO_2)=2,40	H—O=2,53	0,13	3,05

Поэтому измеримые деформации должны обнаруживаться во всех молекулах с $\Sigma\Delta D \approx 1{,}6$ Å; этому условию удовлетворяют 9 из 15 исследованных объектов.

ВЫВОДЫ

1. Конформационный анализ содержит в своей основе оценку пространственных затруднений в молекулах, которая пока имеет полуэмпирический характер из-за отсутствия удовлетворительного метода расчета ван-дер-ваальсового потенциала и условного характера констант деформации валентных углов.

2. Количественный конформационный анализ должен основываться на изучении зависимости искажений валентных углов и нарушений сопряжения от сокращения расстояний между валентно не связанными атомами молекулы.

3. Анализ пространственных затруднений в полигалоидбензолах и их производных указывает на существенную стерическую напряженность, которая должна сопровождаться значительным отклонением формы молекул от идеальной.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
14.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Академиздат. 1955.
2. Steric effects in organic Chemistry (Edited by Melvin S. Newman), New York, 1956.
3. E. Harnik, F. H. Herbstein, G. M. Schmidt, F. L. Hirshfeld, J. Chem. Soc. (London) **1954**, 3289.
4. Т. Л. Хоцянова, А. И. Китайгородский и Ю. Т. Стручков, Ж. физ. хим. **27**, вып. 9, 1330 (1953).
5. Т. Л. Хоцянова, А. И. Китайгородский и Ю. Т. Стручков, Ж. физ. хим. **27**, вып. 5, 647 (1953).
6. Т. Л. Хоцянова, Кристаллография **1**, вып. 5, 524 (1956).
7. Т. Л. Хоцянова и Ю. Т. Стручков, Кристаллография **1**, вып. 6, 669 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

Я. Т. ЭЙДУС, К. В. ПУЗИЦКИЙ, Н. И. ЕРШОВ и Б. А. КАЗАНСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 3. ОБ АКТИВНОСТИ КОНТАКТА ЗАКИСЬ НИКЕЛЯ-СИЛИКАГЕЛЬ В РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Из обзора работ [1] по полимеризации этилена в присутствии гетерогенных катализаторов видно, что ни силикагель [2], ни никель или закись никеля [3] не являются катализаторами полимеризации этилена. В отношении контакта закись никеля-силикагель в литературе имеются противоречивые данные [4]. Отмечено [5], что активность катализатора $NiO—SiO_2$ в этой реакции связана с обезвоживанием его при нагревании в вакууме, хотя имеются основания предполагать, что в этом случае носителем контакта был не SiO_2, а разновидность японской глины, содержавшей, очевидно, помимо SiO_2 и Al_2O_3.

В настоящей работе ставилось целью исследование активности в реакции полимеризации этилена контактов, в которых закись никеля нанесена на силикагель разного происхождения. Были применены как осажденные, так и пропиточные контакты, для приготовления которых применялись растворы азотнокислого, сернокислого и муравьинокислого никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по полимеризации этилена проводились в проточной системе в реакторе, представлявшем собой стеклянную трубку диаметром 10 *мм*. Этилен получался дегидратацией этилового спирта-ректификата над продажной окисью алюминия (х. ч.). Исходный газ, содержавший 96—99% этилена, после очистки и осушки проходил над контактом в реакционной трубке, нагревавшейся в каталитической печи с автоматическим терморегулятором. Колебание температуры в печи не выходило за пределы $\pm 1{,}5°$. Из реакционной трубки газ проходил последовательно через три ловушки, из которых последние две охлаждались при — 80°. Отходящий газ, а также отогнанная от жидкого конденсата фракция $C_3 — C_4$ поступали на анализ сернокислотным методом. Опыты, продолжительностью 5 час. каждый, проводились при 300° и длительности контактирования 12—17 сек.

Опыты с катализаторами, полученными из нитрата и сульфата никеля. Часть изучавшихся контактов приготовлялась пропиткой силикагеля насыщенными растворами сернокислого или азотнокислого никеля. Было опробовано до пятнадцати образцов силикагеля, продажных или же приготовленных нами осаждением из раствора жидкого стекла серной или соляной кислотами. В частности, были испытаны образцы силикагеля марок АСМ, АСК, ШСК, ШСМ, МСМ и КСМ. Все эти контакты при отмывке от нитрат-ионов теряли никелевую соль, обесцвечивались и были совершенно не активными в реакции полимеризации этилена после их обработки в струе воздуха при 300°.

Полученные аналогичным образом контакты путем осаждения водным аммиаком из разбавленных или насыщенных растворов азотнокислого никеля на основе всех перечисленных выше образцов силикагеля с последующей отмывкой от нитратионов и нагреванием в токе воздуха при 300° оказались также неактивными.

Во время опытов по полимеризации эти контакты не меняли своей первоначальной окраски. Только силикагель марки КСК оказался пригодным при получении катализаторов как методом пропитки (контакты 31, 33, 34, табл. 1), так и методом осаждения (контакт 32, табл. 2) из раствора азотнокислого никеля.

Таблица 1

Полимеризация этилена над пропиточным контактом NiO-силикагель КСК

Номер		Длительность контактирования в сек.	Выход бутилена в %		Выход высших углеводородов в %	
контакта	опыта		от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена	от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена
33	1—2	12—12	22—7	55—43	8—2	20 —12
31	1—2	17—16	28—4,5	52—23	10—1	18,5—4,5
31	3—4	33—28	20—18	48—49	7—6	17 —16
34	1—2	32—32	32—16	64—57	11—4,5	22 —16
34	3	32	9	24	2	6,5

Таблица 2

Полимеризация этилена над осажденным контактом NiO-силикагель КСК

Номер		Длительность контактирования в сек.	Выход бутилена в %		Выход высших углеводородов в %	
контакта	опыта		от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена	от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена
32	1—2	15—14	31—13	64—60	7—3	14—13
32	3	16	8	66	1	8

Как видно из табл. 1 и 2, катализаторы NiO-силикагель (КСК) характеризовались превращением этилена на 40—53% и выходом бутилена и жидких продуктов соответственно 22—32 и 7—11% от пропущенного и 52—62 и 14—22% от прореагировавшего этилена. Однако эти данные относятся к первым пяти часам работы катализатора (первому опыту). В следующие 5 час. активность падала более чем на 50%. Малая каталитическая устойчивость обусловлена образованием на поверхности углистой массы, что следует и из внешнего вида отработанного катализатора. Контакты, приготовленные из силикагеля КСК методом пропитки или осаждения с применением раствора сернокислого никеля, были менее активны. Активность контактов не зависела от того, обрабатывались ли они предварительно при 300° воздухом или над ними сразу же пропускался этилен при той же температуре; восстановление же контактов водородом при 300° в течение 3 час. несколько снижало их активность. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что контакты, приготовленные одним и тем же методом, но с носителем из разных образцов силикагеля КСК, весьма сильно различались по своей активности. Это указывает на то, что состав или структура применявшегося силикагеля не идентичны в различных образцах.

Опыты с катализаторами, полученными из формиата никеля. Контакты, приготовленные пропиткой кипящими 1%-ным или концентрированным растворами формиата никеля ряда образцов продажного силикагеля [ШСК, АСК (контакт 42)], а также образца, приготовленного нами осаждением раствора жидкого стекла соляной кислотой (контакт 79)

и аэрогеля, полученного из этого образца в автоклаве при 250° и 210 *атм* при обработке спиртом [6], были мало активны (табл. 3) или вовсе не активны после их нагревания при 300° в струе воздуха или этилена.

Аналогичный контакт, полученный из образца силикагеля КСК, отличался некоторой активностью; однако другие контакты, приготовленные тем же путем из других образцов силикагеля КСК, имели различную активность, причем некоторые из них были весьма мало активными, что наблюдалось, как указывалось выше, также с пропиточными контактами на этом же силикагеле, полученными из нитрата никеля.

Таблица 3

Полимеризация этилена над пропиточными контактами NiO-силикагель

Номер		Длительность контактирования в сек.	Выход бутилена в %		Выход высших углеводородов в %	
контакта	опыта		от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена	от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена
75	1	11	8,5	45,5	1,7	9
42	1—2	12—19	6,1—5,0	47,0—38,0	1,8—2,4	14,0—18,5

Таблица 4

Полимеризация этилена над пропиточным контактом NiO-силикагель КСК

Номер		Длительность контактирования в сек.	Выход бутилена в %		Выход высших углеводородов в %	
контакта	опыта		от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена	от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена
60	1—2	11	25,4—12,6	81,3—70,5	6,0—1,6	19,2—9,2
60	3	11	11,7	83,0	1,6	11,6
58	1	12	0,0	0,0	0,0	0,0

Над наиболее активным из катализаторов, полученных из формиата никеля и силикагеля КСК (контакт 60, табл. 4), при длительности контактирования 11 сек., этилен в первые 5 час. вступал в реакцию на 31,3%, причем выход бутилена и жидкого конденсата составлял соответственно 25,4 и 6,0% от пропущенного и 81,3 и 19,2% от прореагировавшего этилена. Однако в следующие 5 час. получались почти вдвое меньшие выходы (на пропущенный этилен).

Опыты с силикагелем КСК. Силикагель КСК без закиси никеля был совершенно не активен в реакции полимеризации этилена. После выгрузки из реакционной трубки на нем были обнаружены побуревшие и даже почерневшие участки. Полученные результаты показывают, что контакт NiO на разных образцах силикагеля, как правило, не активен в реакции полимеризации этилена. Контакт NiO-силикагель КСК активен, но каталитически весьма мало стоек. Один силикагель КСК не является катализатором полимеризации этилена. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что контакты NiO-силикагель КСК, приготовленные из разных образцов этого силикагеля, отличаются различной активностью. Это, по-видимому, объясняется тем, что этот силикагель содержит какую-то неучитываемую примесь, количество которой то увеличивается, то убывает. Не исключена возможность, что именно этой примеси и обязана активность силикагеля КСК в качестве носителя NaO-контакта в реакции полимеризации этилена. Можно привести многочисленные примеры, когда силикагель, каталитически не активный или мало активный, становится активным или весьма активным после адсорбции очень малых количеств окиси алюминия [7—9]. Можно предположить, что и в

данном случае активность обусловлена примесью окиси алюминия к силикагелю КСК, и, следовательно, свойства алюмосиликата приписывались силикагелю. Исследование этого вопроса представляет большой интерес, и его решение должно свестись в первую очередь к изучению влияния добавки окиси алюминия на свойства силикагеля КСК в качестве носителя NiO-катализатора полимеризации этилена.

ВЫВОДЫ

1. Из 15 различных образцов силикагелей только один, а именно, марки КСК, оказался пригодным в качестве носителя активных никелевых катализаторов полимеризации этилена.

2. Силикагель КСК сам по себе не является катализатором полимеризации этилена.

3. С разными образцами силикагеля КСК получаются катализаторы различной активности, что указывает на то, что состав или структуры этого силикагеля не идентичны в разных образцах. Высказано предположение, что активность контактов обязана наличию примеси окиси алюминия в силикагеле.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, Успехи химии **23**, 986 (1954).
2. Y. Konaka, J. Soc. Chem. Ind. Japan **39**, Suppl. 447 (1936).
3. M. Koidzumi, H. Nishimoto, S. Taga, J. Chem. Soc. Japan **64**, 257, 263, 794 (1943).
4. Б. А. Казанский, Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Исследование каталитической полимеризации и гидрополимеризации этилена и его гидроконденсации с окисью углерода, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 90.
5. T. Shiba, A. Ozaki, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc. **74**, 295 (1953).
6. S. S. Kistler, J. Phys. Chem. **36**, 52 (1932); Industr. and Engng Chem. **26**, 388, 1014 (1934); H. D. Foster, Industr. and Engng Chem. **29**, 1254 (1937); A. A. Burton, Chem. Age **31**, 169 (1934).
7. К. В. Топчиев и Г. М. Панченков, Вестн. Моск. ун-та, № 2, 39 (1946). Докл. АН СССР **35**, 509 (1947).
8. F. H. Gayer, Industr. and Engng Chem. **25**, 1122 (1933).
9. S. J. Hetzel, R. M. Kennedy, Амер. пат. 2452190 (1948); 2470166 (1949); Chem. Abstrs. **43**, 1218, 5640 (1949); Англ. пат. 619231 (1949); Chem. Abstrs. **43**, 5788 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

Я. Т. ЭЙДУС, К. В. ПУЗИЦКИЙ и Б. А. КАЗАНСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 4. О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НАД КАТАЛИЗАТОРОМ ЗАКИСЬ НИКЕЛЯ-СИЛИКАГЕЛЬ, ПРОМОТИРОВАННЫМ ОКИСЬЮ АЛЮМИНИЯ

Ранее было показано [1], что закись никеля на силикагелях разного происхождения не проявляла себя как катализатор полимеризации этилена. Только силикагель марки КСК оказался пригодным в качестве носителя; однако при применении разных образцов получались катализаторы разной активности, причем обычно весьма низкой. Это явление приписывалось неучтенной примеси окиси алюминия, количество которой, по-видимому, менялось.

Активирующее действие окиси алюминия на силикагель уже отмечалось ранее [2]. Незначительная примесь Al_2O_3 играла роль активатора восстановленного водородом катализатора никель-силикагель в реакции полимеризации этилена в жидкое топливо при 350—450° и 2—10 *атм* [3]. Добавка 1,5% окиси алюминия к пропиточному катализатору закись никеля-силикагель повышала втрое скорость полимеризации этилена при 50—150° и 135 *атм* [4]. Катализатор NiO — алюмосиликат с содержанием 2% Al_2O_3 применялся при полимеризации смеси этилена и водорода (9 : 11) при 40° и 20 *атм* [5].

В настоящей работе исследовалась в реакции полимеризации этилена при 300° и атмосферном давлении активность катализаторов закись никеля-силикагель, промотированных окисью алюминия и приготовленных как путем осаждения из нитрата, так и пропиткой раствором формиата никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

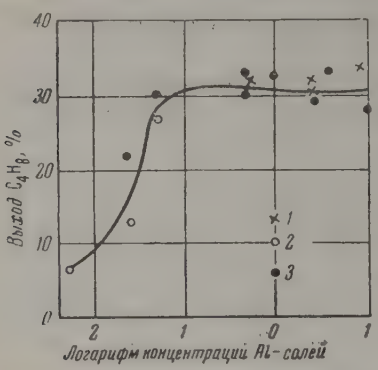
Аппаратура и порядок проведения опытов оставались прежними [1]. Длительность каждого опыта была 5 час. В табл. 1 приведены результаты опытов, проведенных с пропиточными контактами, которые были приготовлены следующим образом.

Таблица 1

Номер контакта	Контакт	Номер опыта	Количество прореагировавшего этилена в %	Выход бутилена в %		Выход высших углеводородов в %	
				от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена	от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена
78	NiO—Al_2O_3—ШСК	1	20,0	3,7	18,5	3,7	18,5
43	NiO—ШСК	1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
71	NiO—Al_2O_3—КСК	1	71,4	34,9	48,8	29,3	41,1
71	То же	2	46,0	29,1	52,0	8,5	18,4
60	NiO—КСК	1	31,3	25,4	81,0	6,0	19,2
60	То же	2	17,8	12,6	70,5	1,6	9,2

Контакт 78 получался обработкой 10 *мл* силикагеля (марки ШСК) при кипячении 100 *мл* 0,2 *N* раствора азотнокислого алюминия в течение 2 час. После промывки от нитратионов и сушки в течение 1 часа при 120° силикагель, как описано ранее [1], обрабатывался кипящим 1%-ным раствором формиата никеля. После декантации контакт высушен при 120°. Перед работой он был прогрет в струе этилена при 300°.

Контакт 71 приготовлен кипячением в течение 2 час. 100 *мл* 2,5%-ного раствора $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в присутствии 10 *мл* силикагеля КСК (из образца 1). Далее производилась пропитка 1%-ным раствором формиата никеля.



Фиг. 1. Влияние концентрации раствора алюминиевой соли, применяемого для приготовления катализатора, на выход бутилена (в % от пропущенного этилена): *1* — КСК, образец 1; *2* — КСК, образец 2; *3* — КСК, образец 3

В табл. 1 для сравнения приведены также данные, полученные с контактами, приготовленными аналогичным образом, но не содержавшими окиси алюминия. Все опыты табл. 1 проводились при длительности контактирования 11—13 сек. Из табл. 1 видно, что добавка окиси алюминия к NiO — силикагель (ШСК) — контакту, который был совершенно не активен, независимо от того, получался ли он из нитрата или формиата никеля (контакт 43), вызывает некоторую, хотя и слабую, активность (контакт 78). Результаты, полученные на контактах 71 и 60, содержавших силикагель КСК (образца 1), показывают, что добавка окиси алюминия к подобному NiO — КСК-контакту повышает его активность как в отношении димеризации, так и образования жидких полимеров. За первые 5 час. работы количество прореагировавшего этилена повышается с 31,3 до 71,4%, за вторые 5 час.— с 17,8 до 46%. Выход димера растет соответственно с 25,4 до 34,9% и с 12,6 до 29,1%, высших углеводородов с 6,0 до 29,3% и с 1,6 до 8,5% от пропущенного этилена.

Интересно отметить, что испытанные пропиточные контакты, имевшие в качестве носителя одну окись алюминия, обычную глину, белую глину или муслюмкинскую глину, были совершенно не активны в реакции полимеризации этилена. Аналогичный никелевый катализатор на активированном угле также оказался совершенно не активным. Как известно, катализатор Со — активированный уголь активно проводит полимеризацию этилена с высоким выходом димера [6]. Малоактивными оказались NiO-контакты на кизельгуре и грузинской глине «гумбрин».

Далее нами исследовалось влияние концентрации алюминиевой соли в растворах, применяемых для получения пропиточного $NiO—Al_2O_3$—силикагель КСК катализатора, на активность. Для обработки силикагеля КСК применялись растворы азотнокислого алюминия различной концентрации. Полученные результаты приведены в табл. 2 и на фиг. 1. Все контакты готовились одинаково. Опыты проводились при длительности контактирования — 5—6 сек. В табл. 2 приведены опыты с катализаторами, приготовленными из КСК (образца 3).

Из приведенных данных видно, что слабые растворы азотнокислого алюминия (0,05%-ные и более разбавленные) не пригодны для обработки силикагеля КСК, так как получаемые при этом контакты мало активны. Растворы 0,5—10%-ные оказываются одинаково пригодными, и не наблюдается особой разницы в свойствах катализатора при изменении концентрации азотнокислой соли алюминия в указанном интервале.

Таблица 2

Номер контакта	Концентрация раствора нитрата алюминия в %	Номер опыта	Количество прореагировавшего этилена в %	Выход бутилена в %		Выход высших углеводородов в %	
				от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена	от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена
175	0,025	1	34,4	22,8	66,3	3,5	10,3
184	0,05	1—2	50,3—24,7	30,7—17,6	61,1—71,4	6,0—4,0	13,2—15,8
184	0,05	3—4	19,2—19,0	14,9—11,8	77,4—62,0	3,5—2,9	17,9—15,5
195	0,5	1—2	53,0—33,5	33,3—22,7	63,0—67,7	10,3—5,3	19,7—16,0
195	0,5	3—4	28,3—20,3	17,6—11,2	62,2—55,1	4,5—2,3	16,2—11,6
207	1,0	1—2	51,3—37,3	33,1—26,6	64,5—71,5	8,6—4,8	16,7—13,2
176	2,7	1—2	48,3—30,0	30,8—21,8	64,0—73,0	9,6—3,7	20,3—12,0
176	2,7	3—4	24,1—19,8	15,8—11,5	66,0—58,0	2,9—2,6	12,0—12,9
193	4,0	1—2	48,1—38,9	33,3—23,9	69,2—61,5	8,2 -5,0	17,0—12,8
193	4,0	3—4	25,4—25,3	19,4—18,1	76,6—71,8	3,6—2,4	14,2—11,4
192	10,0	1—2	41,0—27,5	28,0—16,8	70,0—61,2	11,3 3,4	28,0—12,4
192	10,0	3—4	26,3—20,8	18,4—13,1	70,0—62,8	2,2—2,7	8,4—12,7

Выше были изложены результаты исследования в реакции полимеризации этилена пропиточных контактов. Представляло интерес изучить некоторые контакты того же рода, но полученные осаждением из нитратного раствора. Окись алюминия вносилась в контакт тем же методом пропитки. Исследовались следующие контакты, применявшиеся в количестве 5 *мл:*

Контакт 81 получен осаждением горячего раствора 3,5 *г* $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и 4 *г* $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 100 *мл* воды в присутствии 10 *мл* силикагеля КСК, 50 *мл* разбавленного аммиака.

Контакт 83 отличался от предыдущего тем, что к нему не добавлялось Al_2O_3.

Контакт 232 получался следующим образом: 20 *мл* силикагеля нагревались в течение одного часа в растворе 0,2 *г* $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 100 *мл* воды на водяной бане в колбочке с обратным холодильником. После отмывки от нитратионов и сушки при 120° взято 10 *мл* силикагеля, которые затем нагревались в 10 *мл* 20%-ного раствора $Ni(NO_3)_2$ до кипения. Далее производилось осаждение поташом (5 *г* K_2CO_3 в 25 *мл* воды; до щелочной реакции) и снова велось нагревание до кипения. После 30-мин. стояния раствор слит, твердая фаза отмыта от нитратионов и высушена при 120°. В трубку загружено 5 *мл* контакта; длина слоя — 6 *см*. Перед работой катализатор прогрет 1 час в токе воздуха при 300°.

Контакты 225 и 226 приготовлены, как и предыдущий, с той лишь разницей, что применялся насыщенный раствор азотнокислого никеля, и осаждение производилось небольшим избытком водного аммиака; длина слоя — 7 *см*.

Контакты 227 и 228 приготовлялись, как предыдущие, с той лишь разницей, что 20 *мл* силикагеля предварительно обрабатывались при нагревании на водяной бане раствором 0,2 *г* $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 200 *мл* воды с последующей отмывкой от нитратионов и сушкой при 120°. Длина слоя — 7 *см*. Катализаторы 81 и 83 готовились из силикагеля КСК образца 2, остальные — из КСК образца 3.

Результаты опытов, проводившихся с этими контактами, приведены в табл. 3. Длительность контактирования была 13—14 сек. в опытах с контактами 81 и 83 и 5,5—6,0 сек. в остальных опытах. Как видно из табл. 3, значительное повышение активности в отношении полимеризации этилена наблюдается при добавке окиси алюминия к NiO — КСК-контакту, полученному осаждением аммиаком из раствора нитрата никеля (контакты 81 и 83). Контакт $NiO - Al_2O_3$ — силикагель КСК,

Таблица 3

Номер контакта	Контакт	Номер опыта	Количество прореагировавшего этилена в %	Выход бутилена в %		Выход высших углеводородов в %	
				от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена	от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена
81	$NiO—Al_2O_3—KCK$	1	34,4	22,0	64,0	3,4	10,1
83	$NiO—KCK$	1	12,7	7,6	58,0	3,3	25,4
232	$NiO—Al_2O_3—KCK$ (осажден поташом)	1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
225	$NiO—Al_2O_3—KCK$ (осажден аммиаком)	1—2	43,0—29,5	27,0—18,7	63,0—63,6	5,3—2,7	12,1— 9,0
225	То же	3*—4	26,8—18,0	15,0—10,0	55,8—56,0	2,8—2,3	11,2—14,0
225	» »	5*	20,9	9,8	47,3	2,4	11,6
225	» »	6*	20,0	13,0	66,7	2,0	10,3
225	» »	7*	11,1	9,7	82,3	1,4	14,0
226	» »	1—2	35,0—12,4	23,0— 5,0	66,5—40,0	3,0—1,4	8,7—11,6
226	» »	3*	20,6	13,9	67,5	2,4	11,7
226	» »	4*	23,7	17,9	75,0	2,2	9,5
226	» »	5*	13,0	7,4	55,0	0,7	5,4
227	$NiO—ZnO—Al_2O_3—KCK$	1—2	27,0—22,0	15,1—16,5	55,7—74,7	3,1—2,3	12,6—10,5
227	То же	3	14,6	6,6	45,4	1,5	10,0
227	» »	4*	20,3	17,2	84,8	2,8	16,0
228	» »	1—2	24,0—13,4	15,5— 7,4	64,5—55,0	2,4—1,5	10,0—10,8
228	» »	3*	27,8	16,3	58,8	2,9	10,5
228	» »	4*	25,8	19,4	75,0	3,4	13,3

* Контакт перед этим опытом регенерировался в токе воздуха при 450 в течение 5 час.

полученный осаждением поташом, совершенно неактивен (контакт 232), а приготовленный осаждением аммиаком активен. С последним превращение этилена идет на 26—43% при начальном выходе бутилена 23—27% и высших углеводородов 3—5,3% от пропущенного этилена. Катализатор, однако, недостаточно регенерируется, а его активность падает по мере протекания реакции. Добавка к этому катализатору окиси цинка вносит изменение в его свойства: несколько улучшается регенерируемость и отчасти повышается селективность в отношении димеризации.

ВЫВОДЫ

1. Добавка окиси алюминия к пропиточному NiO — силикагель КСК-катализатору, полученному из формиата никеля, оказывает в реакции полимеризации этилена сильное активизирующее действие на этот контакт.

2. При изменении концентрации растворов азотнокислого алюминия, применяемых для получения NiO — Al_2O_3 — силикагель КСК-катализатора от 0,5 до 10%, активность последнего мало меняется; более низкие концентрации приводят к получению мало активного катализатора.

3. Окись алюминия, кизельгур, разные виды глины и активированный уголь не пригодны в качестве носителя для закиси никеля в реакции полимеризации этилена.

4. Осажденный контакт NiO — Al_2O_3 — силикагель КСК, приготовленный из нитрата осаждением поташом, неактивен, а осажденный водным аммиаком активен, но недостаточно стоек и регенерируем. Добавка окиси цинка несколько повышает регенерируемость и селективность в отношении димеризации этилена.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 111.
2. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов и Б. А. Казанский, Исследование каталитической полимеризации и гидрополимеризации этилена и его гидроконденсации с окисью углерода, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 97.
3. S. J. Hetzel, R. M. Kennedy, Амер. пат 2452190 (1948); 2470166 (1949); Chem Abstrs. **43**, 1218, 5640 (1949).
4. Phillips Petr. Co, Англ. пат. 619231 (1949); Chem. Abstrs. **43**, 6788 (1949).
5. J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, A. Clark, Industr. and Engng Chem **47**, 752 (1955).
6. H. A. Cheney, S. H. McAllister, E. B. Fountain, J. Anderson, W. H. Peterson, Industr. and Engng. Chem. **42**, 2580 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

Я. Т. ЭЙДУС и Н. И. ЕРШОВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 26. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ НА АКТИВНОСТЬ КОБАЛЬТ—КИЗЕЛЬГУР (КИСАТИБИ)-КОНТАКТА В РЕАКЦИИ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ЭТИЛЕНОМ И ГИДРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОСЛЕДНЕГО ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКИСИ УГЛЕРОДА

Реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом и другими простейшими олефинами и гидрополимеризации последних под действием малых количеств окиси углерода протекают в присутствии катализаторов на основе кобальта [1]. Как уже отмечалось ранее [2], первоначально примененный катализатор содержал в качестве промотора ThO_2 (18%, считая на металлический кобальт) и наносился на кизельгур (кисатиби), причем весовое отношение кобальта к носителю составляло 1 : 1.

В литературе можно встретить высказывания, согласно которым в смешанных катализаторах те или другие компоненты обусловливают активность контакта только в отношении определенных стадий сложного каталитического процесса. Так, например, синтез высших углеводородов из окиси углерода и водорода состоит из ряда стадий: гидрирования окиси углерода в метиленовые радикалы и образующихся из них олефинов в парафины, полимеризации метиленовых радикалов в углеводородные цепи и т. д.; предполагают, что в этом сложном процессе металлы VIII группы (Co, Ni, Fe) осуществляют гидрирование, а промотирующий трудно восстанавливаемый окисел (ThO_2, MnO, Al_2O_3) — конденсацию [3]. В подобных взглядах имеется лишь доля истины, так как катализатор во всех стадиях действует как единое целое и отдельные его компоненты не обладают столь большой самостоятельностью, хотя могут и должны играть важную роль при совместном действии с другими компонентами. Удаление компонента или изменение соотношения компонентов действительно приводит к изменению свойств всего катализатора. В этой связи представляло интерес исследование влияния природы компонентов контакта, а также различных новых добавок на его конденсирующие и гидрирующие свойства. Возможность повысить или понизить конденсирующее действие контакта имеет и практическое значение. Так, интересной представляется возможность остановить процесс гидрополимеризации на определенной стадии, например на стадии димеризации или получения тримера. Это относится к этилену, когда желательно получить с большими выходами бутан-бутиленовую фракцию, которая представляет практический интерес со многих точек зрения. То же следует сказать относительно возможности изменения гидрирующей способности контакта. В опытах с этиленом, в первом приближении, достаточным критерием понижения конденсирующей способности катализатора может служить повышение относительного выхода

фракции C_3+C_4 (газоля) с учетом того, что при этом растет также и количество растворенного в этой фракции исходного этилена и этана.

В настоящей работе исследовалась активность непромотированного Co — кизельгур (кисатиби)-контакта в реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом и гидрополимеризации последнего под действием малых количеств окиси углерода, а также влияние на эту активность добавок окислов металлов помимо ThO_2. В качестве добавки испытывались окислы магния, ванадия, марганца и алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и порядок проведения опытов описаны ранее [1]. Реакционный сосуд представлял собой стеклянную трубку диаметром 10 *мм*, в которую загружался образец катализатора длиной слоя 30—45 *см*. Трубка помещалась в печь с автоматическим регулятором температуры, колебавшейся в пределах ±1,5°. Этилен получался дегидратацией этилового спирта над окисью алюминия, очищался пропусканием через концентрированную серную кислоту, раствор едкой щелочи и трубки с твердым едким кали и активированным углем. Опыты проводились при 190—200° и атмосферном давлении в проточной системе с перерывом на ночь с исходной смесью $C_2H_4 : H_2 = 1 : 0{,}8—1$, содержавшей 5—6% CO. Объемная скорость была равна 100—120 $час^{-1}$. Примененные контакты получались осаждением поташом из растворов нитратов в присутствии кизельгура (кисатиби) и содержали 5 *г* Co. Длина слоя контакта в реакционной трубке была 30—35 *см*. Перед работой контакты восстанавливались водородом при 400—450°. Регенерация производилась в течение 3 час. водородом при 450°. Продукты реакции улавливались в двух приемниках; в первом при комнатной температуре собирались водный и над ним маслянистый («тяжелое масло») слой, во втором при —80° конденсировалось «легкое масло». Полученные в работе результаты приведены в табл. 1—4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Контакт Co — кизельгур (кисатиби) (1 : 1). Контакты 18 и 19 восстановлены водородом при 450° в течение 5 час., как и все последующие контакты в этом разделе работы. Полученные данные приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что суммарный выход углеводородов, вклю-

Таблица 1

Характеристика активности непромотированного Co — кизельгур (кисатиби)-контакта

Номер контакта	Длительность работы в часах	Объемная скорость в $час^{-1}$	Концентрация газа в %	Выход углеводородов (суммарный) в $мл/м^3$	Выход газоля в $мл/м^3$
18	10	200	56	280	113
18	15	200	56,5	364	202
19	5	160	59	353	176
19	15	100	58	316	103
19	4	200	56	285	102

чая и газоль, в среднем составляет 300—350 $мл/м^3$. При объемной скорости 100 $час^{-1}$ производительность контакта составляет 31—33 *мл/л. час*. Повышение объемной скорости до 200 $час^{-1}$ повышает производитель-

ность до 67 —68 *мл/л. час.* Более 50% конденсата (по объему) приходится на газоль. Из величин контракции, составляющей 56—59%, и анализов исходного и конечного газов следует, что до 60—70% прореагировавшего этилена превращаются в этан. Этилен реагирует на 92—98%, водород на 88—94%, окись углерода на 50—75%.

Таблица 2

Характеристика активности Co—MgO — кизельгур (кисатиби)-контакта

Номер контакта	Длительность работы в часах	Объемная скорость в $час^{-1}$	Контракция газа в %	Выход углеводородов (суммарный) в *мл/м³*	Выход газоля в *мл/м³*
20	10	94	60,6	265	66
20	15	96	61,7	353	125

Из полученных данных видно, что непромотированный Co — кизельгур (кисатиби)-катализатор имеет повышенную гидрирующую и пониженную конденсирующую способность. В присутствии этого катализатора реакция образования углеводородов из окиси углерода, водорода и этилена идет, но преобладает реакция гидрирования этилена в этан (до 70% на прореагировавший этилен). Ниже приводится состав исходного и конечного газов в отдельных опытах в объемных процентах:

	C_2H_4	H_2	CO	C_2H_6
Исходный газ	51,2	43,4	5,4	0,0
Конечный газ	8,3	8,8	6,2	76,7
Исходный газ	47,3	47,7	5,6	0,0
Конечный газ	4,0	8,0	4,0	84,0

Контракция газа равнялась соответственно 56,9 и 62,2%.

Контакт Co — MgO — кизельгур (кисатиби) (1 :0,16 : 1). Окись магния в качестве промотора кобальт — кизельгур-контакта, как известно [4], частично применяется при приготовлении промышленного катализатора синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода (вместе с ThO_2). Интересно было испытать окись магния в качестве промотора для катализатора гидроконденсации окиси углерода с олефинами и их гидрополимеризации под действием окиси углерода. С этой целью был приготовлен контакт 20 (табл. 2). Над этим контактом до 70% этилена, вошедшего в реакцию, гидрируется в этан.

Пример состава исходного и конечного газов в объемных процентах:

	C_2H_4	H_2	CO	C_2H_6	CO_2
Исходный газ	45,0	50,2	4,8	0,0	0,0
Конечный газ	2,5	5,9	0,0	88,4	3,2

Контракция газа 64,8%.

Полученные данные показывают, что MgO не промотирует Co — кизельгур (кисатиби)-контакта. Свойства последнего почти не изменились после того, как к нему была прибавлена MgO.

Контакт Co — V_2O_3 — кизельгур (кисатиби). Промотирующее действие окиси ванадия на Co — кизельгур (кисатиби)-контакт испытывалось на двух образцах: контактах 21 и 22. Контакт 21 — готовился

осаждением из раствора нитрата кобальта поташом в присутствии кизельгура (кисатиби) с дальнейшей пропиткой раствором ванадата аммония и восстановлением, как обычно. Состав его $Co : V_2O_3$: кисатиби (1 : 0,02 : 1). Контакт 22 — отличался от контакта 21 лишь тем, что соотношение компонентов было 1 : 0,06 : 1. Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика активности $Co — V_2O_3$ — кизельгур (кисатиби)-контакта

Номер контакта	Длительность работы в часах	Объемная скорость в $час^{-1}$	Контракция газа в %	Выход углеводородов (суммарный) в $мл/м^3$	Выход газоля в $мл/м^3$
21	40	160	62	386	148
22	30	165	61	410	146

Этилен реагировал в среднем на 97%, причем ~50—55% этилена, вошедшего в реакцию, гидрировалось в этан. Водород реагировал на 70—75%, окись углерода на 65—70%.

Таблица 4

Характеристика активности $Co—MnO—Al_2O_3$—кизельгур (кисатиби)-контакта

Номер контакта	Длительность работы в часах	Объемная скорость в $час^{-1}$	Контракция газа в %	Выход углеводородов (суммарный) в $мл/м^3$	Выход газоля в $мл/м^3$
23	15	100	58	267	62
23	5	81	28	73	9

Из сравнения данных табл. 1 и 3 видно, что окисел ванадия обладает определенным промотирующим действием. При равных объемных скоростях газа на контакте, содержащем промотор, средний выход конденсата повышается примерно на 50 $мл/м^3$, или на 10 *мл/л. час.* Повышается конденсирующая способность контакта (падает относительный выход газоля) и снижается гидрирующая способность (снижается выход этана).

Контакт $Co — MnO — Al_2O_3$ — кизельгур (кисатиби) (1 : 02 : 0,6 : 1). Как известно, комбинация окислов марганца и алюминия является промотирующей в «нормальном» никелевом контакте при синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода [5]. Эту комбинацию мы применили в Co — кизельгур (кисатиби)-контакте при реакции образования углеводородов из окиси углерода, водорода и этилена. Контакт 23 готовился обычным совместным осаждением из раствора нитратов кобальта, марганца и алюминия и последующим восстановлением водородом при 450° в течение 5 час. Полученные результаты приведены в табл. 4. Этилен вступил в реакцию на 87—94%, окись углерода на 71—77%, водород на 84—91%. До 70% прореагировавшего этилена гидрировалось в этан. Полученные данные показывают, что введение окислов марганца и алюминия приводит к понижению активности и стойкости Co — кизельгур (кисатиби)-контакта. После 15 час. работы активность контакта резко понизилась. Таким образом, $Co — MnO — Al_2O_3$ — кисатиби-контакт оказался мало эффективным.

Из сравнения контактных свойств $Co — ThO_2$ — кизельгур (кисатиби)-катализатора и соответствующего непромотированного контакта весьма наглядно выявляется функция ThO_2 как промотора, усиливающего конденсирующие и понижающего гидрирующие свойства Co — ки-

зельгур-контакта. Действительно, непромотированный контакт обладал высокой гидрирующей активностью, что видно из того, что до 70% прореагировавшего этилена превращалось в этан. Окись магния не обладает этими свойствами и при ее добавке гидрирующая активность контакта не уменьшается, а окись ванадия обладает ими, но в меньшей степени. Совместная добавка окислов марганца и алюминия, характерная для нормального никелевого контакта, снижает активность контакта Со — кизельгур в реакциях гидроконденсации CO с C_2H_4 и гидрополимеризации последнего под действием CO.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние добавки окислов металлов на активность Со — кизельгур (кисатиби)-контакта. Со — кизельгур (кисатиби)-контакт, не содержавший добавок активен в реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом и гидрополимеризации последнего под действием окиси углерода. Однако гидрирующая активность катализатора очень высока.

2. Изучено промотирующее действие ряда окислов на Со — кисатиби-контакт. Добавка окиси магния почти не изменяет каталитических свойств этого контакта, а совместная добавка окислов марганца и алюминия приводит к понижению активности и резкому падению каталитической стойкости контакта.

3. Окись ванадия оказывает на Со — кисатиби-контакт активирующее действие.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, Докл. АН СССР **54**, 35 (1956); Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1949**, 110; Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и Н. И. Ершов, Докл. АН СССР, **60**, 599, 1948.
2. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и И. В. Гусева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2213.
3. C. H. Riesz, F. Lister, L. G. Smith, V. I. Komarewsky, Industr. and Engng Chem. **40**, 718 (1948).
4. Я. Т. Эйдус, Успехи химии **19**, 43 (1950).
5. Я. Т. Эйдус, Б. А. Казанский и Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1941**, 27.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Я. Т. ЭЙДУС и Б. К. НЕФЕДОВ

О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ДИИЗОБУТИЛЕНА (2, 4, 4-ТРИМЕТИЛПЕНТЕНА-1) В УСЛОВИЯХ ДЕСТРУКТИВНОЙ ГИДРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА

Ранее было показано [1, 2], что эквимолекулярная смесь изобутилена и водорода претерпевает над катализатором Со — глина при атмосферном давлении и температуре 190° своеобразное превращение, обозначенное как деструктивная гидрополимеризация изобутилена. Продукт реакции после его полного гидрирования представляет собой в основном смесь 2-метилалканов: 2-метилбутана, 2-метилпентана и т. д. и вовсе не содержит истинных полимеров изобутилена — ди- и триизобутиленов и их гидрюров, которые преобладают в продуктах реакции, когда исходят из смесей изобутилена и водорода с меньшим содержанием последнего, например 25% H_2 и ниже.

Протекание деструктивной гидрополимеризации изобутилена можно представить себе таким образом, что первично происходит истинная полимеризация изобутилена с образованием преимущественно диизобутилена и его гидрюра — изооктана, которые далее под действием водорода претерпевают гидрокрекинг и молекулярное диспропорционирование. Другой возможный путь — взаимодействие алкильных радикалов, образующихся реакцией гидрокрекинга димеров и тримеров изобутилена, с исходным изобутиленом. И, наконец, третий путь — это гидрокрекинг изобутилена с образованием метильных и других радикалов, вступающих далее во взаимодействие с адсорбированными на поверхности катализатора молекулами изобутилена. Для выяснения этого вопроса представляло интерес исследовать поведение диизобутилена в условиях деструктивной гидрополимеризации изобутилена. В настоящей работе кратко излагаются результаты подобного исследования с α-изомером диизобутилена-2,4,4-триметилпентеном-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и методика проведения опытов не отличались от описанных ранее [1—3]. Диизобутилен синтезировался, по Бутлерову [4], полимеризацией изобутилена под действием 63%-ной H_2SO_4 и очищался от следов SO_3 и продуктов окисления перегонкой над металлическим натрием. На колонке с насадкой из медных треуголь-

Таблица

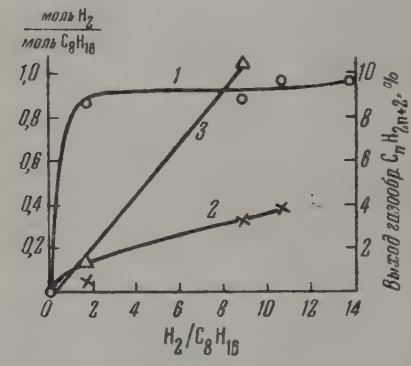
Номер опыта	Молекулярное отношение $H_2 : C_8H_{16}$ в исходной парогазовой смеси	Суммарная объемная скорость исходной парогазовой смеси	Выход катализата в об. % от исходного C_8H_{16}	Содержание непредельных в катализате в %	Выход продуктов гидрокрекинга C_5-C_7 в катализате
1	1,8	116	100	14	15,4
2	8,7	109	89,7	1,5	18,7
3	10,7	184	95	0,0	20,8
4	13,9	172	96,0	0,0	17,5
5	1,2*	93	101,7	72,4	9,0

* В этом опыте наряду с H_2 и C_8H_{16} пропущен также изобутилен при отношении $H_2 : C_4H_8 = 1$.

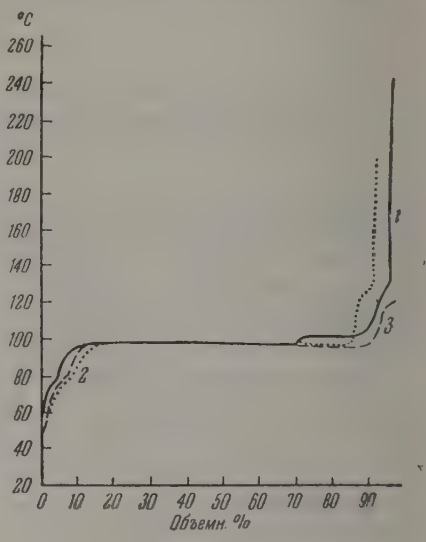
ных витков эффективностью 40 теоретических тарелок отбиралась фракция с т. кип. 101—102° (760 *мм*), имевшая n_D^{20} 1,4100, d_4^{20} 0,7158. Литературные данные для 2, 4, 4-триметилпентена-1 [5]: т. кип. 101,36°; n_D^{20} 1,4086; d_4^{20} 0,7150. В опытах применялся обычный катализатор гидроконденсации окиси углерода с олефинами Со — глина, ко-

торый загружался в реакционную стеклянную трубку (диаметром 10 *мм*) в количестве 30 *мл* и перед каждым опытом регенерировался электролитическим водородом при 430° в течение 5 час. Диизобутилен подавался в реакционную трубку из автоматической бюретки. Все опыты проведены при атмосферном давлении и температуре 190°. Длительность отдельного опыта составляла 10—20 час. Жидкие катализаты от каждого опыта после сушки фракционировались на вышеупомянутой колонке, а остатки с т. кип. выше 125° перегонялись из колбочки Вюрца. Полученные результаты приведены в таблице и на фиг. 1—2.

При проведении опытов отношение $H_2 : C_8H_{16}$ менялось в широких пределах от 1,8 до 13,9. Столь большой избыток H_2 был взят потому, что предполагалось, что при деструктивной гидрополимеризации изобутилена гидрокрекинг диизобутилена может происходить сразу при его образовании, т. е. при большом избытке H_2. Оказалось, что основной реакцией было гидрирование диизобутилена в изооктан, которая протекала тем полнее, чем больше было отношение $H_2 : C_8H_{16}$. При боль-



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Зависимость количеств H_2 (в молях на моль исходного C_8H_{16}), пошедших на гидрирование (кривая *1*) и на гидрокрекинг (кривая *2*), и выхода (в % от исходного C_8H_{16}) газообразных продуктов крекинга (кривая *3*) от отношения $H_2 : C_8H_{16}$ в исходной парогазовой смеси

Фиг. 2. Кривые разгонок катализатов:
1 — опыт 1; *2* — опыт 2; *3* — опыт 4

ших значениях этого отношения (опыты 2 и 3) получались катализаты, не содержавшие непредельных углеводородов. В некоторой степени шла скелетная изомеризация диизобутилена или изооктана. Содержание изомерных углеводородов C_8 (фракция с т. кип. 105—125°) в жидких катализатах составляло 5—8%. В заметной степени шел процесс гидрокрекинга с образованием углеводородов C_5—C_7 (фракция с т. кип. ниже 98°), содержание которых в катализатах составляло при избытке водорода в парогазовой смеси 15—20%. Необходимо отметить, что повышение отношения $H_2 : C_8H_{16}$ с 1,8 до 13,5 весьма мало влияло на выход жидких продуктов гидрокрекинга (фиг. 1, кривая *2*). Выход газообразных продуктов гидрокрекинга (метана) составлял максимально 10,4% (фиг. 1, кривая *3*), считая на пропущенный диизобутилен; содержание в катализатах углеводородов C_9 и выше не превышало 7,6%.

Из рассмотрения полученных результатов видно, что в указанных условиях 2, 4, 4-триметилпентен-1 под действием водорода в основном гидрируется в 2, 2, 4-триметилпентан. Процессы скелетной изомеризации, гидрокрекинга и молекулярного диспропорционирования протекают в небольшой степени, причем, что особенно важно, образование углеводородов C_5—C_7 в широком интервале отношений $H_2 : C_8H_{16}$ (1,8—13,5) сохраняется практически постоянным на уровне ~ 18—20%. Эти данные показывают, что 2-метилзамещенные углеводороды, получающиеся в процессе деструктивной гидрополимеризации изобутилена, не образуются за счет реакции деструктивной гидрогенизации диизобутилена. Данные опыта 4 с тройной смесью водорода, изобутилена и 2, 4, 4-триметилпентена-1 показали, что образование указанных 2-метилзамещенных углеводородов не может быть объяснено также взаимодействием алкильных радикалов, образующихся при гидрокрекинге 2, 4, 4-триметилпентена-1, с изобутиленом. По-видимому, оно должно быть приписано первичному протеканию на поверхности катализатора гидрокрекинга изобутилена и дальнейшему взаимодействию продуктов распада (алкильных радикалов) с адсорбированными молекулами изобутилена.

ВЫВОДЫ

1. В присутствии катализатора Co — глина при 190° и атмосферном давлении 2, 4, 4-триметилпентен-1 под действием водорода в основном гидрируется в 2, 2, 4-триметилпентан. Реакция скелетной изомеризации, гидрокрекинга и молекулярного диспропорционирования в широком интервале отношений $H_2 : C_8H_{16}$ протекает в небольшой степени.

2. Сделано предположение, что образование 2-метилзамещенных углеводородов в ходе реакции деструктивной гидрополимеризации изобутилена происходит за счет первичного протекания гидрокрекинга изобутилена и взаимодействия продуктов распада (алкильных радикалов) с адсорбированными молекулами изобутилена.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

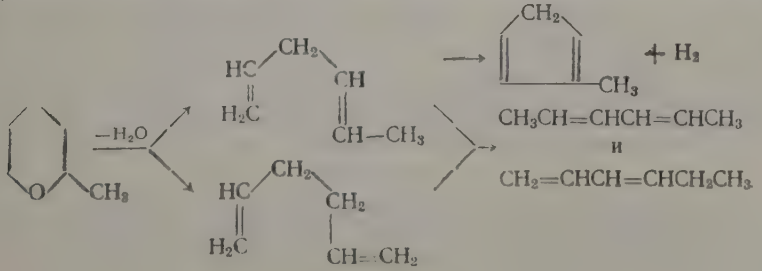
1. Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефёдов, Докл. АН СССР **124**, 111 (1959).
2. Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефёдов, Докл. АН СССР **127**, 1029 (1959).
3. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1949**, 110.
4. А. М. Бутлеров, Ж. русск. физ.-хим. об-ва **9**, 38 (1877).
5. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов, жидких топлив и масел. Гостоптехиздат, М.— Л., 1953.

Н. И. ШУЙКИН и В. В. АН

ДЕГИДРАТАЦИЯ α-МЕТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНА НА ТИТАНО-ГЛИНОЗЕМНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Каталитические превращения соединений ряда тетрагидропирана изучены пока еще недостаточно. Известны лишь исследования по изомеризации гомологов тетрагидропирана на платинированном угле [1] и работы по превращениям дигидропирана на Ni-катализаторе [2], алюмосиликатах, фосфатных и окисных катализаторах [3]. Мы решили исследовать реакцию дегидратации α-метилтетрагидропирана. Недавно одним из нас [4] было показано, что при дегидратации α-этилтетрагидрофурана на TiO_2 при 600° и пониженном давлении, наряду с гексадиеном-1, 3, метилциклопентадиеном и бензолом, получается циклогексадиен-1, 3, содержание которого во фракции с т. кип. 78—80° (выход 66%) в некоторых опытах достигало 40%. В связи с этим мы рассчитывали получить аналогичные результаты и при дегидратации α-метилтетрагидропирана.

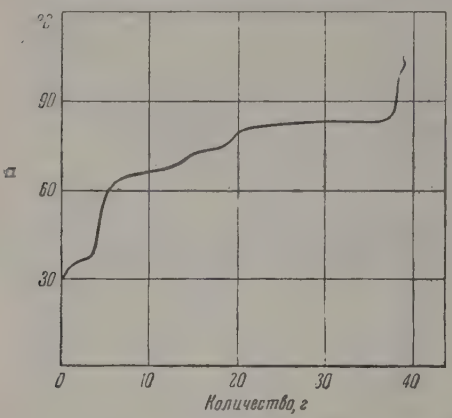
Для элиминирования элементов воды мы пропускали последний над TiO_2—Al_2O_3 (8 мол.% Al_2O_3) при 450, 500 и 600° и пониженном давлении (25—30 *мм*) с объемной скоростью 0,2—0,3 $час^{-1}$. Однако в данном случае ни в одном из катализатов присутствие циклогексадиена-1,3 нам обнаружить не удалось. При 600° получалась в большом количестве фракция с т. кип. 79—80°, которая состояла из бензола и гексадиена-2,4 с небольшой примесью метилциклопентадиена. Основным продуктом в этих превращениях был гексадиен-2,4, содержание которого в катализате опыта, проведенного при 450°, достигало 34%. Общее содержание сопряженных диенов колебалось в пределах от 27% в опыте при 600° до 44% в опыте, проведенном при 450°. Выход сопряженных диенов при дегидратации α-метилтетрагидропирана значительно меньше, чем в аналогичных превращениях соединений тетрагидрофуранового ряда. По-видимому, это связано с тем, что первоначальным продуктом дегидратации в данном случае является несопряженный диен, который затем изомеризуется в сопряженную систему:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α-Метилтетрагидропиран был получен по методу Поля [5] и обладал следующими свойствами: т. кип. 102,9° (762 *мм*); d_4^{20} 0,8566; n_D^{20} 1,4193. Катализатор готовился растиранием смеси готовой TiO_2 и осажденной $Al(OH)_3$ и прокаливанием ее при 600°; он формовался в виде цилиндриков размером 4×4 *мм*.

Опыты проводились в каталитической трубке с внутренним диаметром 16 *мм*, в которую загружалось 100 *мл* катализатора. Вещество подавалось из автоматической бюретки. Продукты реакции собирались в приемнике, охлаждаемом холодной водой, и в двух ловушках, первая из которых охлаждалась смесью метанола и твердой углекислоты, а вторая — жидким азотом. Каждый раз после пропускания 50 *мл* вещества катализатор регенерировался окислением током воздуха в течение 4 час. при 600°. Катализат отделялся от воды высаливанием, сушился над прокаленным поташом и перегонялся на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Основные результаты представлены в таблице.



Фиг. 1. Кривая разгонки катализата опыта 1, проведенного при 450°, кривые разгонки катализатов остальных опытов сходны с приведенной

Гексадиен-1,3 и гексадиен-2,4 выделялись в узких фракциях на основании показаний соответствующих площадок кривой четкой разгонки (фиг. 1.) и имели следующие константы: гексадиен-1,3 т. кип. 72—74° (758 *мм*); d_4^{20} 0,7140; n_D^{20} 1,4390. Кислота, полученная гидролизом его аддукта с малеиновым ангидридом, плавилась при 172—173°. По данным Альдера [6], эта кислота плавится при 176°. Гексадиен-2,4, т. кип. 82—83° (760 *мм*); d_4^{20} 0,7251; n_D^{20} 1,4550. Аддукт с малеиновым ангидридом плавился при 93—94°. По литературным данным аддукт гексадиена-2,4 с малеиновым ангидридом имеет т. пл. 93° [6].

Легкие фракции (26—45°), выделенные из катализатов всех трех опытов, были объединены; бромированием их было получено вещество с т. пл. 115,8°, которое соответствует тетрабромиду пиперилена. По литературным данным [7], 1,2,3,4-тетрабромпентан плавится при 114—115°. Из другой порции этой соединенной фракции был получен аддукт с малеиновым ангидридом, который плавился при 161° и представлял собой продукт сочетания с циклопентадиеном [8].

Таблица

Превращения α-метилтетрагидропирана на TiO_2 — Al_2O_3

Номер опыта	Температура опыта в °С	Давление в *мм* рт. ст.	Объемная скорость в $час^{-1}$	Выход катализата в %	Содержание в катализате в %						
					пентан, пентены, пентадиен-1,3 и циклопентадиен	гексены	гексадиены-1,4 и -1,5	гексадиен-1,3	гексадиен-2,4	бензол	метилциклопентадиен
1	450	30	0,2	87,6	9,8	5,1	15,4	9,7	33,9	5,3	~0,5
2	500	30	0,2	77,3	10,4	16,6		10,3	23,3	9,7	1,0
3	600	90	0,3	58,6	12,1	4,8	5,9	3,3	21,6	27,6	2,3

Во всех остальных фракциях определялось содержание сопряженных диенов [9]. Примерное соотношение гексенов и несопряженных гексадиенов в их смесях определялось по йодному числу. Метилциклопентадиен определялся колориметрическим методом [10]. Содержание бензола во фракциях 73,4—79° и 79—81,5° находилось по разности после определения содержания сопряженных диенов, так как других непредельных углеводородов найдено не было. Все фракции параллельно анализировались при помощи спектров комбинационного рассеяния.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы превращения α-метилтетрагидропирана в условиях дегидратации его на титано-глиноземном катализаторе при температурах 450, 500 и 600° и пониженном давлении.

2. Основным продуктом дегидратации α-метилтетрагидропирана является гексадиен-2,4, наряду с другими гексадиенами, в частности, с гексадиеном-1,3. В катализатах найдены также циклические углеводороды: бензол, метилциклопентадиен и циклопентадиен.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

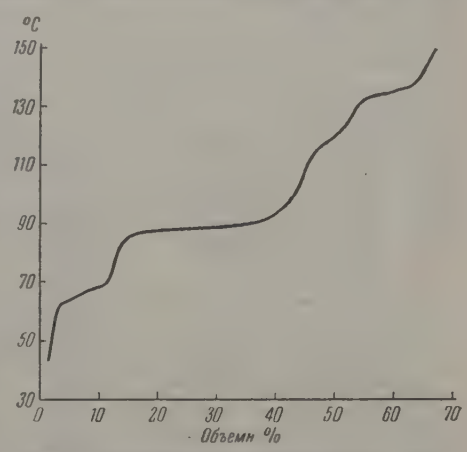
1. И. Ф. Бельский и Н. И. Шуйкин, Докл. АН СССР **127**, 91 (1959).
2. C. L. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1311 (1948).
3. C. H. Kline, J. Turkevich, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 498 (1945); K. L. u C. L. Wilson, Англ. пат. 569625 (1945); Chem. Abstrs **41**, 6275 (1947); C. L. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 3004 (1947).
4. Н. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский, Докл. АН АзербССР **14**, № 2, 115 (1958).
5. R. Paul, Bull. Soc. chim. France (5), **2**, 318 (1935).
6. K. Alder, W. Vogt, Liebigs. Ann. Chem. **571**, 145 (1951).
7. М. Н. Дояренко, Ж. русск. хим. об-ва **58**, 29 (1926).
8. S. F. Burch, W. D. Skott, Industr. and Engng. Chem. **24**, 49 (1932).
9. В. П. Краузе, А. М. Коган и М. А. Полиевктова, Синтетич. каучук **3**, 30 (1934).
10. Б. Н. Афанасьев, Заводск. лаборатория **14**, 12, 1492 (1948).

Н. М. НАЗАРОВА, Л. Х. ФРЕЙДЛИН и Г. К. ГАЙВОРОНСКАЯ

АЛКИЛИРОВАНИЕ ПРОПАНА И ИЗОПЕНТАНА ЭТИЛЕНОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Ранее [1—3] было показано, что реакционная способность предельных углеводородов при их алкилировании пропиленом примерно одинакова для н. бутана, н. пентана и н. гептана. Исключение из этого ряда составлял пропан [2], при алкилировании которого превращение пропилена было в 2 раза меньшим (43%), выход алкилата на взятый пропилен ниже, а его непредельность выше, чем, например, в реакции н. бутана с пропиленом [1].

Продолжая исследование в этом направлении, мы в настоящей работе изучали алкилирование пропана этиленом в присутствии промышленного образца окиси алюминия при 450° и 450—500 *атм* давления. Методика опыта и анализ были описаны ранее [1]. Из табл. 1 следует, что выход пентановой фракции (до 38°) в опытах с тремя испытанными образцами окиси алюминия различного приготовления мал, 9—12% от веса алкилата. При алкилировании н.бутана этиленом в аналогичных условиях получался алкилат, содержащий 37,3% ожидаемой гексановой фракции [4]. Как видно из табл. 1 70% пентановой фракции алкилата выкипает до 30°, остальное — в интервале 30—38°. Фракция с т. кип. 25—30°; d_4^{20} 0,6202; n_D^U 1,3550 состояла целиком из изопентана, который идентифицирован по характеристическим частотам спектра КРС, $\Delta\nu$ ($см^{-1}$): 461(4); 757(2); 764(10); 796(7); 909(2ш); 954(1); 1014(1ш); 1035(2); 1147(1); 1178(1); 1337(1); 1446(3); 1462(3). Фракция с т. кип. 33—38°; d_4^{20} 0,6322; n_D^{20} 1,3642 содержала 80% н.пентана [$\Delta\nu$ $см^{-1}$: 401(5); 766(0); 840(2); 867(1); 1073(1); 1442(5). 1442(5); 1462(5)] и 20% смеси цис- и транс-пентенов-2 в отношении 2 : 1. Таким образом, на первой стадии этилен присоединяется к пропану преимущественно по вторичному С-атому и в меньшей степени — по первичному атому углерода. В условиях термического алкилирования [5] при 505° и давлении 300 *атм* пентановая фракция также в основном состояла из изопентана; н. пентана образуется меньше.



Фиг. 1. Кривая фракционирования алкилата, полученного из изопентана и этилена (опыт 2)

Таблица 1

Алкилирование пропана этиленом при 450° в присутствии окиси алюминия*

Номер опыта	Давление в *ат*	Содержание этилена в исходной смеси в вес. %	Объемная скорость**	Степень превращения C_2H_4 в %	Выход алкилата на взятый этилен в вес. %	Характеристика алкилатов по фракциям								Содержание высококипящих остатков в вес. %
						до 30°		30–38°		38–85°		85–95°		
						вес. %	бромное число	вес. %	вес. %	бромное число	вес. %	бромное число		
1	450	13,3	1000	65	86	8,2	46	4,1	10,5	77	9,7	25		67,5
2	500	18,4	1660	77	102	5,8	14	2,2	12,1	44	11,5	42		68,0
3	500	16,4	850	63	75	6,4	13	2,6	15,0	46	15,4	15		60,6
4	300	12,0	—	17	—	Бромное число алкилата 31								

* В опыте 1 — промышленный образец Al_2O_3; в опыте 2 — Al_2O_3, последовательно обработанная бифторидом калия и серной кислотой по [2], в опыте 3 — Al_2O_3, пропитанная 1% K_2CO_3.

** В литрах газа на литр катализатора в час.

Особенно интересным оказался результат исследования состава гептановой фракции (85—95°), которая составляла 9—15% от веса алкилата и на 75% выкипала в интервале 88—90°. После удаления из нее примеси непредельных углеводородов путем хроматографирования на силикагеле фракция имела d_4^{20} 0,6840 и n_D^{20} 1,3882. Анализ спектра КРС показал, что в ней содержится 15% 3,3-диметилпентана [$\Delta\nu$, $см^{-1}$: 695(2); 707(1); 1447(3)] и 85% 2-метилгексана [$\Delta\nu$, $см^{-1}$: 308(3); 414(1); 434(1); 729(0); 784 (1); 823(2); 874(1); 894(2); 890(0); 956(1); 1062(1); 1079(1); 1172(1); 1304(2); 1337(1); 1440(4); 1444 (1); 1461 (4ш)].

Таким образом, на второй стадии этилен присоединяется преимущественно к первичному С-атому неразветвленного конца молекулы изопентана

и лишь в небольшой степени — к третичному С-атому.

В связи с этим были проведены опыты по алкилированию изопентана этиленом. Исходный изопентан имел т. кип. 27,5° и n_D^{20} 1,3550. Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Алкилат, полученный в опыте 2, имел бромное число 53, а его фракция с т. кип. 85—95° имела бромное число 10. Из кривой фракционирования алкилата, опыт 2 (фиг. 1), видно, что основная часть гептановой фракции выкипает при 87—90°. После отделения от непредельных путем хроматографирования на силикагеле она почти полностью перегналась при 86,2—86,5° и имела d_4^{20} 0,6929 и n_D^{20} 1,3910. В спектре КРС ее были найдены $\Delta\nu$ в $см^{-1}$: 347(1); 374(1); 695(7); 707(2); 856(1); 913(1); 934(1); 1005(1); 1015(1); 1037(1); 1081(1); 1196(1); 1220(1); 1240(0); 1447(6); 1468(6), показывающие, что она состоит только из 3,3-диметилпентана. Был выделен также продукт второй стадии алкилирования изопентана этиленом. Фракция с т. кип. 132—139° (8 вес. % алкилата) после отделения от непредельных имела d_4^{20} 0,7338 и n_D^{20} 1,4132 (фиг. 1). В ее спектре КРС обнаружены $\Delta\nu$, $см^{-1}$: 305(1); 725(2ш); 884(1); 939(1); 1023(0ш); 1060(1); 1104(1); 1200(1); 1452(5ш); 1472(5ш), отвечающие 3,3-диметилгептану.

Как видим на первой стадии алкилирования изопентан, подобно изобутану [6], присоединяет этилен, главным образом по месту третичного атома углерода, тогда как на второй стадии — по первичному. Аналогично при взаимодействии н. бутана с эти-

леном [4] на первой стадии получался 3-метилпентан, который далее алкилировался по первичному С-атому с образованием 3-метилгептана.

Полученный результат подтверждает наше предположение, что на второй стадии в основном алкилируется не образовавшийся углеводород, а его промежуточная форма.

Таблица 2

	Опыты	
	1	2
Температура в °С	450	450
Давление в *атм*	450	450
Содержание этилена в исходной смеси в вес. %	10,7	15,0
Объемная скорость в литрах жидкости на литр катализатора в час	2,0	1,77
Выход алкилата на взятый этилен в вес. %	150	175
Содержание гептановой фракции (85—95°) в алкилате в вес. %	21,6	23,0

Следует отметить, что в процессе алкилирования изопентана этиленом в присутствии небольших количеств галоидопроизводных органических соединений также был получен 3,3-диметилпентан [7].

В работе принимала участие А. И. Палий.

ВЫВОДЫ

1. Первая стадия алкилирования пропана этиленом протекает в основном с образованием изопентана и в меньшей степени — н. пентана. Последующее алкилирование (вторая стадия) идет главным образом по первичному С-атому неразветвленного конца молекулы изопентана и меньше — по третичному. Наоборот, заведомо взятый изопентан алкилируется этиленом только по третичному С-атому.

2. Пропан труднее алкилируется этиленом (как и пропиленом), чем нормальные парафиновые углеводороды с бо́льшим молекулярным весом, что, по-видимому, объясняется особенностями его структуры.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Н. М. Назарова, Докл. АН СССР **96**, 1011 (1954).
2. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Н. М. Назарова и Ю. П. Егоров, Докл. АН СССР **105**, 1270 (1955).
3. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Н. М. Назарова, Докл. АН СССР **109**, 105 (1956).
4. Н. М. Назарова, А. А. Баландин и Л. Х. Фрейдлин, Докл. АН СССР **121**, 865 (1958).
5. F. E. Frey, H. J. Hepp, Industr. and Engng Chem. 28, 1439 (1936).
6. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Н. М. Назарова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, № 3.
7. A. A. O'Kelly, A. N. Sachanen, Industr. and Engng Chem. 38, 462 (1946).

И. В. ГОСТУНСКАЯ, Н. И. ТЮНЬКИНА и Б. А. КАЗАНСКИЙ

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ АМИДА КАЛЬЦИЯ

Амид кальция, как это было показано нами ранее, катализирует реакцию перемещения кратных связей в моно- и диолефиновых углеводородах [1—2]. Так, например, диолефины с изолированными двойными связями, а именно, гексадиен-1,5, 2-метилгексадиен-1,5 и 2,5-диметилгексадиен-1,5, легко изомеризовались в присутствии амида кальция в диолефины с сопряженной системой двойных связей [1].

В настоящей работе исследовалось влияние строения указанных диенов на скорость их изомеризации. Изомеризация проводилась при температуре 70° в проточной системе с объемной скоростью 0,2. Свойства исходных диенов и продуктов их превращений, а также глубина превращения, вычисленная по изменению показателей преломления и удельных весов диенов, приведены в таблице. В этой же таблице приводятся для сравнения данные Хенне и Турка [3] по изомеризации этих диенов в присутствии окиси алюминия, проведенной в одинаковых условиях при 365°.

Таблица

Исходный диен	Свойства диена		d_4^{20}	Свойства катализата		Степень изомеризации в %	
	т. кип. в °С	n_D^{20}		n_D^{20}	d_4^{20}	$Ca(NH_2)_2$	Al_2O_3
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	59,7	1,4038	0,6935	1,4388	0,7164	72	39
$CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	88,1	1,4192	0,7190	1,4570	0,7314	77	58
$CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH_2$	113,9	1,4299	0,7419	1,4714	0,7593	84	81

Из этих данных следует, что относительные скорости изомеризации исследованных диенов мало отличаются в случае амида кальция и сильно отличаются друг от друга в случае окиси алюминия

Разница в поведении диенов в присутствии амида кальция, имеющего основной характер, и окиси алюминия, которой обычно приписывают кислые свойства, может быть объяснена разницей в механизме действия этих катализаторов. Согласно наиболее принятым представлениям о механизме изомеризации олефинов в присутствии кислых катализаторов образуются промежуточные карбоний-ионы

$$R-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} + HA \rightarrow [R-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3]\,A^-,$$

на образование которых благоприятное влияние оказывают электронодонорные метильные группы при двойной связи, поэтому относительная скорость изомеризации диизобутенила много больше скорости изомеризации диаллила. Изомеризация олефинов под влиянием амидов металлов протекает, по-видимому, через образование карбоний-ионов путем отщепления протонов [2]:

$$R-CH_2-CH=CH_2 + MeNH_2 \rightarrow [R-\overset{-}{C}H-CH=CH_2]\,\overset{+}{M}eNH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow [R-CH=CH-\overset{-}{C}H_2]\,\overset{+}{M}eNH_3 \rightarrow R-CH=CH-CH_3 + MeNH_2.$$

Известно, что наибольшей подвижностью в олефинах обладают водородные атомы в аллильном положении, причем подвижность аллильного водорода уменьшается от метильной группы к метиновой $CH_3>CH_2>CH$ [4]. Так как у всех трех исследованных диенов аллильные водородные атомы находятся в метиленовых группах, то возможность отрыва от них протона приблизительно одинакова для всех этих диенов, и поэтому скорости изомеризации их в присутствии амида кальция близки.

ВЫВОДЫ

1. Относительные скорости изомеризации гексадиена-1,5, 2-метилгексадиена-1,5 и 2,5-диметилгексадиена-1,5 в присутствии амида кальция близки друг к другу.

2. Полученные результаты служат подтверждением предложенного механизма перемещения кратных связей под влиянием амидов металлов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Гостунская и Б. А. Казанский, Ж. общ. химии **25**, 1995 (1955).
2. И. В. Гостунская, Н. И. Тюнькина и Б. А. Казанский, Докл. АН СССР **108**, 473 (1956).
3. A. Henne, A. Turk, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 826 (1942).
4. А. И. Шатенштейн, Успехи химии **24**, 377 (1955).

М. И. КАБАЧНИК и Е. Н. ЦВЕТКОВ

ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ЭФИРОВ АЛКИЛ- И АРИЛФОСФИНИСТЫХ КИСЛОТ

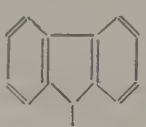
Ранее [1] был разработан метод синтеза эфиров алкил- и арилфосфинистых кислот, основанный на замещении атомов хлора диалкилхлорфосфитов на алкильные или арильные радикалы при действии магнийорганических соединений. При проведении реакции при низкой температуре алкоксильные группы практически не реагируют с магнийорганическими соединениями, и таким образом достигается избирательность замещения атомов хлора диалкилхлорфосфитов:

$$R'MgX + ClP(OR)_2 \xrightarrow{-60^\circ} R'-P(OR)_2 + MgXCl$$

Представляло интерес выяснить возможность подобного избирательного замещения при применении более реакционноспособных металлоорганических соединений, например литийорганических, которые в ряде случаев имеют препаративные преимущества перед магнийорганическими.

В настоящей работе показано, что при реакции литийорганических соединений с диалкилхлорфосфитами при —60° также наблюдается избирательное замещение атомов галоида диалкилхлорфосфитов на соответствующий радикал металлоорганического соединения с образованием эфиров алкил- или арилфосфинистых кислот:

$$R'Li + ClP(OR)_2 \xrightarrow{-60^\circ} R'P(OR)_2 + LiCl$$

$R'=C_3H_7$, C_4H_9, C_6H_5, , 

$R=C_4H_9$, C_2H_5.

В некоторых случаях выходы эфиров значительно превышают при этом выходы, достигнутые при использовании магнийорганических соединений. Например при реакции бромистого флуоренилмагния [2] с диэтилхлорфосфитом образуется смесь, состоящая, в основном, из флуорена и незначительного количества диэтилового эфира флуоренил-9-фосфинистой кислоты, который не удается выделить в чистом виде. Флуоренниллитий с диэтилхлорфосфитом образует соответствующий эфир с выходом 78%. Применение инденниллития вместо соответствующего магнийорганического производного повышает выход диэтилового эфира инденил-1-фосфинистой кислоты примерно на 25%. Более высокий выход получен также при использовании бутиллития в синтезе дибутилового эфира бутилфосфинистой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводятся в атмосфере очищенного азота.

Дибутиловый эфир пропилфосфинистой кислоты. Раствор пропиллития [3], полученный из 35 *г* бромистого пропила и 5 *г* лития в 150 *мл* эфира, фильтруют и прибавляют по каплям к 42,5 *г* дибутилхлорфосфита в 100 *мл* эфира при температуре реакцион-

ной смеси —60±5° и энергичном перемешивании. По окончании эфир удаляют в вакууме, к остатку добавляют 200 *мл* петролейного эфира, раствор декантируют, осадок промывают петролейным эфиром (3—4×50), растворитель удаляют, остаток перегоняют в вакууме. Выход дибутилового эфира пропилфосфинистой кислоты 26,4 *г* (60%); т. кип. 59—60° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4375; d_4^{20} 0,8836; найдено *MR* 65,37; вычислено *MR* 65,12. Литературные данные [1]: т. кип. 59,8—60,3° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4393; d_4^{20} 0,8851.

Дибутиловый эфир бутилфосфинистой кислоты получен аналогично действием бутиллития [3] (18,5 *г* бромистого бутила, 2,3 *г* лития и 100 *мл* эфира) на 21,2 *г* дибутилхлорфосфита в 50 *мл* эфира. Выход 19 *г* (81%); т. кип. 70,5—71,5° (1,5 *мм*), n_D^{20} 1,4421; d_4^{20} 0,8814; найдено *MR* 70,36; вычислено *MR* 69,74. Литературные данные [1]: т. кип. 68—69° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,8839.

Диэтиловый эфир фенилфосфинистой кислоты синтезирован из 15,6 *г* диэтилхлорфосфита в 50 *мл* эфира и раствора фениллития [4] (19,6 *г* бромбензола, 2,1 *г* лития и 50 *мл* эфира). Выход 11,2 *г* (53,5%); т. кип. 63—65° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5113; d_4^{20} 1,0235; найдено *MR* 58,03; вычислено *MR* 56,91. Литературные данные [1]: т. кип. 62,5—63° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5131; d_4^{20} 1,0252.

Диэтиловый эфир инденил-1-фосфинистой кислоты получен действием инденилиллития [5] (36 *г* индена, 58 *г* бромистого бутила, 7 *г* лития и 250 *мл* эфира) на 39 *г* диэтилхлорфосфита в 100 *мл* эфира. Выход 38 *г* (64,5%); т. кип. 99—99,5° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,5491; d_4^{20} 1,0655; найдено *MR* 70,55; вычислено *MR* 68,09. Найдено: C 66,2; 66,2; H 7,5; 7,4; P 13,2; 13,3%. $C_{13}H_{17}PO_2$. Вычислено: C 66,1; H 7,2; P 13,1%.

При использовании бромистого инденилмагния [6] выход диэтилового эфира инденил-1-фосфинистой кислоты составлял 40%.

Диэтиловый эфир флуоренил-9-фосфинистой кислоты. Раствор флуориниллития [7], полученный постепенным (3 часа) прибавлением 20,8 *г* флуорена в 100 *мл* тетрагидрофурана * к 5,2 *г* нарезанной проволоки лития в 100 *мл* тетрагидрофурана с последующей выдержкой (50 мин., 20°), при взаимодействии с 15,6 *г* диэтилхлорфосфита в 50 *мл* тетрагидрофурана дал 22,3 *г* (78%) диэтилового эфира флуоренил-9-фосфинистой кислоты, т. кип. 148,5—149° (2 *мм*); т. пл. 67,5—70° (возогнан при 2 *мм*). Найдено: C 71,0; 71,0; H 6,7; 6,5; P 10,8; 10,8%. $C_{17}H_{19}PO_2$. Вычислено: C 71,3; H 6,7; P 10,8%

ВЫВОДЫ

1. Литийорганические соединения могут быть применены для синтеза эфиров алкил- и арилфосфинистых кислот по методу, разработанному ранее для магнийорганических соединений.

2. В некоторых случаях литийорганические соединения дают лучшие выходы эфиров фосфинистых кислот, чем соответствующие магнийорганические производные.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
15.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М.И.Кабачник и Е.Н.Цветков, Докл. АН СССР **117**, 817 (1957).
2. S.H.Tucker, M.Whalley, J. Chem. Soc. **1949**, 50.
3. H.Gilman, J.A.Beel, C.G.Brannen, M.W.Bullock, G.E.Dunn, L.S.Miller, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1499 (1949).
4. К.А.Кочетков и Г.В.Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, вып. 1, части I—V. М., 1949, стр. 23.
5. N.H.Cromwell, D.B.Capps, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4448 (1952).
6. P.L.Pauson, G.Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2024 (1954).
7. H.Gilman, R.D.Gorsich, J. Organ. Chem. **23**, 550 (1958).

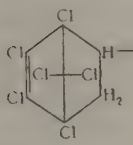
---

* Тетрагидрофуран очищен продолжительным кипячением над натрием и последующей перегонкой.

В. А. ПОНОМАРЕНКО и А. Д. СНЕГОВА

СИНТЕЗ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ ИЗ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И 5,5-ДИФТОРТЕТРАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

В настоящее время имеется мало сведений о кремнеорганических мономерах типа

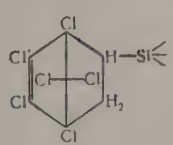
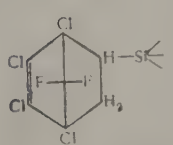


, где X — органический радикал, галоген, группа OR и т. п. Появив-

шиеся в последнее время данные представлены в основном краткими патентными сообщениями [1—5]. Указывается, что подобные мономеры могут быть использованы для получения силиконовых смазок и масел, обладающих рядом интересных свойств [4,5].

В связи с этим представляло интерес получить ряд новых мономеров этого класса, используя реакцию Дильса-Альдера. Нами в этой реакции были использованы не только гексахлорциклопентадиен (А), но и 5,5-дифтортетрахлорциклопентадиен (Б). В обоих случаях реакция протекала достаточно легко. Однако, как показывают данные табл. 2, 5,5-дифтортетрахлорциклопентадиен все же легче вступает в реакцию диенового синтеза, особенно, если в молекуле диенофила у кремния находится атом водорода. В последнем случае реакция проходит особенно быстро. Как известно, эта особенность 5,5-дифтортетрахлорциклопентадиена проявляется и в реакциях с органическими диенофилами [6]. Однако не все кремнеорганические диенофилы так легко реагировали с гексахлорциклопентадиеном и 5,5-дифтортетрахлорциклопентадиеном; $CH_2=CHClSiCl_3$, $ClCH=CHSiCl_3$ и $C_2H_5Si(Cl)_2CF=CF_2$ в изученных нами условиях в реакцию диенового синтеза не вступали. При разгонке продуктов реакции при этом были выделены исходные соединения, и только в случае α-хлорвинилтрихлорсилана было получено незначительное количество ширококипящей фракции продуктов присоединения.

Таблица 1

Номер по пор.	Группа	Групповая рефракция, найденная из эксперим. данных	Групповая рефракция, вычисленная из рефр. связей
1		58,65	59,66
2		49,03	50,04

Все отмеченные выше особенности реакции диенового синтеза А и Б с кремнеорганическими диенофилами можно объяснить наложением двух эффектов: стерического и индукционного; это касается как диена, так и диенофила. Следует отметить также вполне определенные расхождения у всех полученных соединений (табл. 3) между найденной и вычисленной молекулярными рефракциями; вычисленная величина молекулярной рефракции превышает найденную на 0,76—1,81 единиц. Используя экспериментальные значения молекулярных рефракций для указанных соединений, можно найти более точные значения групповых рефракций для связей (табл. 1).

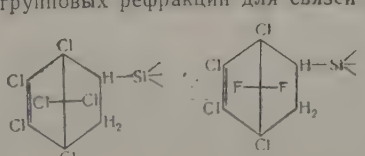
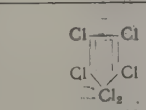
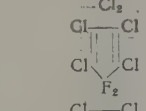
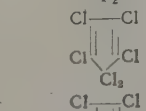
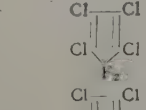
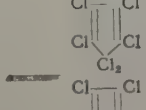
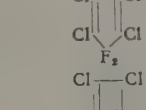
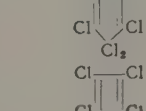
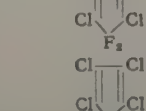
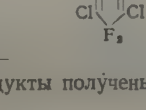
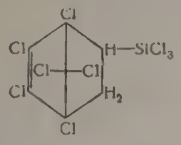
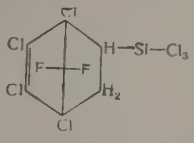
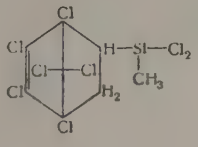
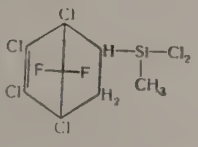
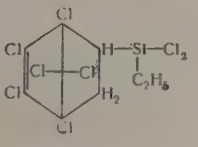
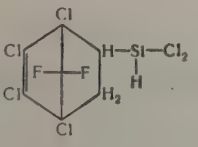
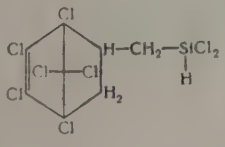
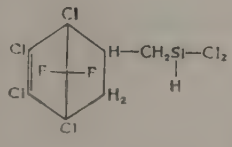
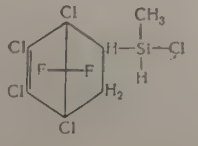


Таблица 2

Номер опыта	Исходные продукты: диен	в г	диенофил	в г	Температура реакции в °С	Время реакции в часах	Вес продуктов реакции в г	Выход продукта диенового синтеза: в г	в %
1		54,8	$CH_2=CHSiCl_3$	33,2	190	6,5	83,7	42,7	49,0
2		3,5	$CH_2=CHSiCl_3$	2,4	130—150	5,3	5,9	3,3	56,0
3		54,8	$CH_2=CHSiCl_2CH_3$	28,2	138—190	3,25	79,4	59,8	72,4
4		2,7	$CH_2=CHSiCl_2CH_3$	1,6	105—150	8	4,1	—	—
5		4,1	$CH_2=CH-SiCl_2C_2H_5$	2,3	146,5—202	4,2	6,0	3,2	50,0
6		9,8	* $CH_2=CHSiCl_2H$	5,2	137—194	1,6	12,2	—	—
7		6,8	$CH_2=CH-CH_2SiCl_2H$	3,5	123—134	3,75	8,8	4,3	41,7
8		5,4	$CH_2=CH-CH_2SiCl_2H$	3,2	128—250	1,8	7,8	4,2	48,8
9		3,5	* $CH_2=CHSiClCH_3H$	1,6	72—152	0,8	4,7	2,9	56,8

* Продукты получены Г. В. Одабашяном.

Таблица 3

Номер опыта	Соединение	Температура в °С (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR*	
					найдено	вычислено
1		138 (2)	1,5573	1,7362	80,56	81,26
2		130 (10)	1,5141	1,7010	71,05	71,64
3		136—137 (2)	1,5530	1,6457	80,47	81,63
4		130 (8)	1,5120	1,6041	71,25	72,01
5		160 (7)	1,5520	1,6065	85,10	86,26
6		88 (16)	1,4326	1,4474	65,83	67,64
7		152 (6)	1,5500	1,6370	80,53	81,89
8		102—103(2,5)	1,5110	1,5982	71,40	72,27
9		122 (8)	1,5066	1,5355	67,12	68,01

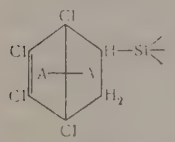
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,5-Дифтортетрахлорциклопентадиен получался в три стадии в условиях, описанных в литературе [7,8]: т. кип. 70° (25 *мм*); d_4^{20} 1,6425; n_D^{20} 1,4925. Гексахлорциклопентадиен для реакций готовился перегонкой товарного продукта: т. кип. 104° (9 *мм*); d_4^{20} 1,7135; n_D^{20} 1,5635.

Реакции диенового синтеза проводились при кипячении реагентов в колбе с обратным холодильником. Условия и результаты опытов представлены в табл. 2. Физические свойства полученных продуктов представлены в табл. 3.

ВЫВОДЫ

1. Получены новые кремнеорганические монометры типа $RSiX_3$ (X — алкил, галоген, водород), имеющие у кремния в качестве заместителя R бициклический радикал



, где A — Cl или F.

2. 5,5-Дифтортетрахлорциклопентадиен легче, чем гексахлорциклопентадиен вступает в реакцию Дильса-Альдера с винил- и аллилхлорсиланами, особенно, если у кремния имеется атом водорода.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.VI.1959

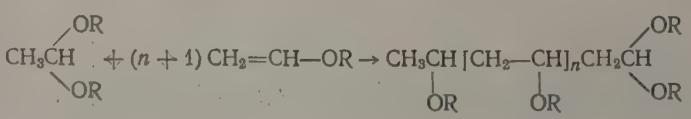
ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Dunham, D. B. McIntire, Industr. and Engng, Chem. **45**, 367 (1953).
2. M. Kleiman, Герм. пат. 1022588 (1954).
3. L. Goodman, R. M. Silverstein, C. W. Gould, J. Organ. Chem. 22, 596 (1957).
4. Англ. пат. 776706 (1957).
5. M. Kleiman, Амер. пат. 2697089 (1954).
6. С. Д. Володкович, НИУИФ, кандид. дисс., 1959, стр. 88.
7. C. W. Roberts, Chem. and Ind., 111 (1958).
8. E. T. McBee, D. K. Smith, H. E. Ungnade, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 387 (1955).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, В. А. ГЛАДЫШЕВСКАЯ и Р. И. БАЙКОВА

СТУПЕНЧАТЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛИЗОПРОПИЛОВОГО ЭФИРА

Ступенчатый вид ионной полимеризации винилалкиловых эфиров представляет особый интерес в том отношении, что он позволяет получить простейшие продукты полимеризации: димеры, тримеры и т. д. На таких индивидуальных соединениях наиболее точно можно проследить закономерности, связывающие строение, состав, вязкость и молекулярный вес. В литературе описана ступенчатая полимеризация винилэтилового и винилбутилового эфиров [1, 2]. В настоящем сообщении изложена ступенчатая полимеризация винилизопропилового эфира, реакция которого протекает по следующей схеме:



где n=0,1,2,3 и т. д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1, 1,3-триизопропоксибутана. Реакция проводилась в трехгорлой колбе с ртутным затвором, мешалкой и обратным холодильником. В нагретую до 45° смесь диизопропилового ацеталя (1 *М*) 146 *г* (т. кип. 126—128°; n_D^{20} 1,3890; d_4^{20} 0,8142) и ката-

лизатор, 5%-ный раствор $FeCl_3$ в бутаноле (2 *г*), при перемешивании прикапывался винилизопропиловый эфир 43 *г* (0,5 *М*) (т. кип. 55—56°; n_D^{20} 1,3840; d_4^{20} 0,7520). Скорость подачи эфира регулировалась так, чтобы температура смеси держалась в пределах 45—50°. После добавления эфира реакция продолжалась 1—1,5 часа. Катализатор осаждался безводным порошкообразным углекислым натрием (3 *г*) при перемешивании в течение 3 час., а затем отфильтровывался. Полученный фильтрат перегонялся в вакууме. В результате повторных перегонок был выделен 1,1,3-триизопропоксибутан с выходом 47 *г* (25%); т. кип. 77,5—78° (4 *мм*); d_4^{20} 0,8600; $n_D^{'}$ 1,4120; мол. вес. 230; найдено *MR* 67,27; вычислено для $C_{13}H_{28}O_3$ *MR* 67,163. Найдено: С 66,75; 66,56; Н 12,01; 12,01%. $C_{13}H_{28}O_3$. Вычислено С 67,19; Н 12,14%.

Синтез 1,1,3,5-тетраизопропоксигексана. В реакцию было взято 81,4 *г* (0,352 *М*) 1,1,3-триизопропоксибутана и 15,1 *г* (0,183 *М*) винилизопропилового эфира. Синтез проводился аналогично получению 1,1,3-триизопропоксибутана. Полученный 1,1,3,5-тетраизопропоксигексан с выходом 14,5 *г* (15%) имеет т. кип. 115° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4220; d_4^{20} 0,8787; мол. вес 318; найдено *MR* 91,896; вычислено для $C_{18}H_{38}O_4$, *MR* 92,09. Найдено: С 66,42; 66,57; Н 11,71; 11,71%. $C_{18}H_{38}O_4$. Вычислено С 67,6; Н 12%.

Синтез 1,1,3,5,7-пентаизопропоксиоктана. В реакцию взято 19 *г* (0,061 *М*) 1,1,3,5-тетраизопропоксигексана и 2,58 *г* (0,031 *М*) винилизопропилового эфира. Синтез проводился аналогично первому опыту. Полученный 1,1,3,5,7-пентаизопропоксиоктан с выходом (12%) — 2,6 *г* имеет т. кип. 167—168° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4300; d_4^{20} 0,8940; мол. вес. 404; найдено *MR* 116,9; вычислено для $C_{23}H_{48}O_5$ *MR* 116, 629. Найдено: С 68,09; 68,03; Н 11,61; 11,71%. $C_{23}H_{48}O_5$. Вычислено: С 68,27; Н 11,95%.

Гидролиз изопропоксисоединений. Полученные изопропоксисоединения были подвергнуты гидролизу. Выделившийся альдегид определялся методом гидролитического оксимирования [3, 4] с применением потенциометрического титрования. Результаты гидролиза приведены в таблице.

Таблица

Гидролиз изопропоксисоединений

Изопропоксисоединения	Пошло 0,4136 *N* раствора NaOH в *мл*	Взято изопропоксисоединений в *г*	Найдено изопропоксисоединений в *г*	Степень гидролиза в %
1, 1, 3-Триизопропоксибутан	8,08 4,36	0,7460 0,678	0,7401 0,672	99 98,7
1, 1, 3, 5-Тетраизопропоксигексан	4,9 2,89	0,598 0,3344	0,5958 0,33	99 98,5

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и охарактеризованы: 1,1,3-триизопропоксибутан, 1,1,3,5-тетраизопропоксигексан, 1,1,3,5,7-пентаизопропоксиоктан.
2. Проведен гидролиз изопропоксисоединений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 140.
2. М. Ф. Шостаковский и В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 344.
3. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
4. М. В. Воронков, Ж. анал. химии 1, 4 (1946).

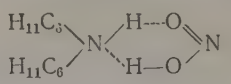
Е. А. ШОТТ-ЛЬВОВА и Я. К. СЫРКИН

ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ ДИЦИКЛОГЕКСИЛАМИННИТРИТА

Дициклогексиламиннитрит применяется как антикоррозийный препарат. Представляет интерес выяснить полярность этого вещества. С этой целью мы измерили его дипольный момент в бензольном растворе при 25°. Исследовались растворы следующих

концентраций (в молярных долях): 0,000109; 0,000094; 0,0000809. Диэлектрические проницаемости этих растворов оказались равны 2,2738, 2,2733, 2,2729. Электронная поляризация составляет 65,4 *см*³. Значения α, по Гедестранду, равны 11,17, 10,75, 10,35. Величина β составляет 0,8. Из этих данных для дипольного момента получена величина $4{,}14 \pm 0{,}04 \cdot 10^{-18}$.

Если бы соединение было солью $[(C_6H_{11})_2NH_2]^+[NO_2]^-$, то дипольный момент был бы гораздо больше. Полученное значение момента наводит на мысль, что в бензольном растворе это вещество находится в виде молекулярного соединения, в котором части удерживаются водородными связями, что отвечает строению



Полученный результат указывает на то, что в неполярном растворителе кислота и основание могут существовать не в виде соли, а в виде молекулярного соединения, подобно тому, как это было обнаружено ранее, например в работе Собчика и Сыркина.

Мы выражаем благодарность М. Н. Полтевой, предоставившей препарат для измерения.

ВЫВОДЫ

1. Значение дипольного момента показывает, что эта молекула в растворе не является солью.
2. Азотистая кислота с дициклогексиламином может образовать молекулярное соединение с двумя водородными связями.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19.VI.1959

А. И. ГОРБАНЕВ и Ю. М. КЕССЛЕР

ОБ УЧЕТЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ НА СТРУКТУРУ ВОДЫ

Исходя из двухструктурной модели воды Холла, Михайлов и Сырников [1] рассмотрели влияние ионов на структуру воды. Хотя положения, развиваемые авторами [1], с качественной точки зрения представляются разумными и интересными, полученные ими количественные выражения неверны.

Согласно [1],

$$F_1 - F_1^0 = \overline{U_1}, \quad F_2 - F_2^0 = \overline{U_2}, \tag{1}$$

$$\overline{U_1} = -n_1\mu_1 |\overline{E}|, \quad \overline{U_2} = -n_2\mu_2 |\overline{E}|, \tag{2}$$

$$n_1 + n_2 = N_1 - hN_2, \quad n_1 = \frac{N_1 - hN_2}{1 + \exp(-\Delta F_1/RT)}, \tag{3}$$

$$F_2' - F_1' = \Delta F_1 = \Delta F_1^0 - N(\mu_2 - \mu_1)|\overline{E}|, \tag{4}$$

$$|\overline{E}| = 2{,}68\,(4\pi/3)^{2/3}\frac{ze}{\varepsilon V}N_2^{2/3} = AN_2^{2/3}, \tag{5}$$

здесь N_1 и N_2 — число молекул воды и соли в растворе объемом V; F_1 и F_2 — свободные энергии 1 и 2 структур при $N_2 \neq 0$; F_1^0 и F_2^0 — то же при $N_2 = 0$; F_2' и F_1' — свободные энергии структур, отнесенные к 1 молю воды; $\overline{U_2}$ и $\overline{U_1}$ — средние потенциальные энергии возмущения структур, вызванного наличием ионного поля; n_1 и n_2 — числа молекул воды в соответствующих структурах; h — сумма чисел молекул воды в гидратных оболочках катиона и аниона; N — число Авогадро; μ_1 и μ_2 — эффективные дипольные моменты молекул воды в 1 и 2 структурах; $|\overline{E}|$ — среднее значение напряженности ионного поля: ze — заряд иона; ε — диэлектрическая постоянная.

Используя выражения (1) — (5), найдем зависимость коэффициента активности электролита от концентрации. Свободная энергия раствора электролита при бесконечном разбавлении равна

$$F_0 = F_1^0 + F_2^0 + F_i^0, \tag{6}$$

а при конечной концентрации

$$F = F_1 + F_2 + F_i, \tag{7}$$

где F_i — свободная энергия ионов. Отсюда, учитывая (1) и (2), получим:

$$F - F^0 = \Delta F = (F_1 - F_1^0) + (F_2 - F_2^0) + (F_i - F_i^0) =$$

$$= [n_1(\mu_2 - \mu_1) - (N_1 - hN_2)\mu_2]\,|\overline{E}| + \Delta F_i. \tag{8}$$

Коэффициент активности электролита найдем из соотношения

$$kT \ln f_2 = \frac{\partial \Delta F}{\partial N_2} =$$

$$= \left[(\mu_2 - \mu_1)\frac{\partial n_1}{\partial N_2} + h\mu_2\right]|\overline{E}| + [n_1(\mu_2 - \mu_1) - (N_1 - hN_2)\mu_2]\frac{\partial |\overline{E}|}{\partial N_2} + \frac{\partial \Delta F_i}{\partial N_2} \tag{9}$$

Используя (3), (4) и (5), получим

$$\frac{\partial n_1}{\partial N_2} = \frac{-h\,[1 + \exp(-\Delta F_1/RT)] + [(N_1 - hN_2)/RT]\,[\exp(-\Delta F_1/RT)]\dfrac{\partial \Delta F_1}{\partial N_2}}{[1 + \exp(-\Delta F_1/RT)]^2}, \tag{10}$$

$$\frac{\partial |\overline{E}|}{\partial N_2} = \frac{2}{3} A N_2^{-1/3}, \tag{11}$$

$$\frac{\partial \Delta F_1}{\partial N_2} = -N(\mu_2 - \mu_1)\frac{\partial |\overline{E}|}{\partial N_2}. \tag{12}$$

Подставляя (10) и (12) в (9), находим окончательно

$$kT \ln f_2 = \frac{-h(\mu_2 - \mu_1)\,|\overline{E}|}{[1 + \exp(-\Delta F_1/RT)]} -$$

$$- \frac{N(N_1 - hN_2)(\mu_2 - \mu_1)^2\,[\exp(-\Delta F_1/RT)]}{RT\,[1 + \exp(-\Delta F_1/RT)]^2}\,|\overline{E}|\frac{\partial |\overline{E}|}{\partial N_2} +$$

$$+ h\mu_2 |\overline{E}| + [n_1(\mu_2 - \mu_1) - (N_1 - hN_2)\mu_2]\frac{\partial |\overline{E}|}{\partial N_2} + \frac{\partial \Delta F_i}{\partial N_2}. \tag{13}$$

Так как $|\overline{E}|(\partial |\overline{E}|/\partial N_2) = 2A^2 N_2^{1/3}/3$, а $\partial \Delta F_i/\partial N_2$ есть дебаевский член, то при $N_2 \to 0$ первый, второй, третий и последний члены уравнения (13) стремятся к 0. Четвертый член стремится к $-\infty$, так как

$$\left(\frac{\partial |\overline{E}|}{\partial N_2}\right)_{N_2 \to 0} = \infty, \quad \text{а } [n_1(\mu_2 - \mu_1) - (N_1 - hN_2)\mu_2]_{N_2 \to 0} = -n_1\mu_1 - n_2\mu_2,$$

откуда следует, что при $N_2 \to 0$, $f_2 \to 0$ вместо того, чтобы стремиться к 1. Таким образом, метод расчета влияния поля ионов на изменение свободной энергии воды, предложенный авторами [1], приводит к неверному результату. Наличие в расчетах [1] ряда допущений не позволяет установить, без тщательного анализа, то из них, которое оказало решающее влияние на конечный результат, тем не менее сомнений в его неполноценности не возникает.

ВЫВОДЫ

Показана ошибочность метода Михайлова и Сырникова расчета влияния ионного поля на свободную энергию воды.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
23.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов и Ю. П. Сырников, Вестн. Ленингр. ун-та, № 10, Серия физики и химии, вып. 2, 5 (1958).

Л. И. ЗАХАРКИН и И. М. ХОРЛИНА

УЛУЧШЕННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДА

Диалкилалюминийгидриды представляют большой интерес как восстановители в органической химии [1, 2]. Вследствие своей термической устойчивости они могут применяться в реакциях, где затруднительно использование литийалюминийгидрида. Так, например, нами было установлено, что диизобутилалюминийгидрид при температуре 120—140° вызывает гидрогенолиз простой эфирной связи [3].

Среди диалкилалюминийгидридов наиболее важными являются диэтил- и диизобутилалюминийгидриды. Но если диизобутилалюминийгидрид легко доступен через триизобутилалюминий [1, 4], то описанный Циглером и сотрудниками [5] лабораторный метод синтеза диэтилалюминийгидрида из диэтилалюминийхлорида и гидрида лития очень сложен и громоздок. Указанная методика предусматривает использование большого количества эфира, очень тонкого измельчания гидрида лития, центрифугирование чувствительной к воздуху реакционной массы, тщательное освобождение от твердых продуктов и перегонку в высоком вакууме (10^{-3}—10^{-4} *мм*). Нами предлагается более простой по исполнению способ получения диэтилалюминийгидрида из диэтилалюминийбромида и гидрида лития по схеме:

$$(C_2H_5)_2AlBr + LiH \rightarrow (C_2H_5)_2AlH + LiBr.$$

Реакция проводится с эфиратом диэтилалюминийбромида и, вследствие растворимости бромистого лития в эфире, не требует тонкого измельчения гидрида лития. Реакция начинается сразу и протекает быстро. Диэтилалюминийгидрид отделяется от бромистого лития и других твердых продуктов растворением в углеводороде (бензол, гексан). В этом случае нет необходимости в центрифугировании и в перегонке в высоком вакууме. Выход диэтилалюминийгидрида составляет выше 90% (в работе [4] — 70%).

Нами также разработан простой метод получения исходного диэтилалюминийбромида симметризацией легко получаемого этилалюминийсесквибромида бромистым натрием по схеме:

$$(C_2H_5)_3Al_2Br_3 + n\text{NaBr} \rightarrow {}^3/_2\,(C_2H_5)_2AlBr + AlBr_3 \cdot n\text{NaBr}.$$

Реакция состоит в нагревании сесквибромида с бромистым натрием и в последующей отгонке в вакууме диэтилалюминийбромида, выход которого составляет более 90% от теорет. Этот метод нами распространен на получение ряда других диалкилалюминийгалогенидов, что явится темой последующего сообщения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Симметризация сесквибромида этилалюминия бромистым натрием. 52 *г* (0,14 *М*) сесквибромида этилалюминия нагреты при перемешивании с 17 *г* (0,17 *М*) прокаленного бромистого натрия при 200—220° в течение 2 час. При этом наблюдалось образование двух жидких несмешивающихся слоев. При охлаждении нижний жидкий слой затвердевает. Из реакционной смеси перегонкой выделено 31 *г* (92% от теорет.) диэтилалюминийбромида с т. кип. 84,2—85° (3 *мм*). Найдено: C 29,12; 29,36; H 6,14; 6,14; Al 16,54; 16,60; Br 48,30; 48,31%. $C_4H_{10}AlBr$. Вычислено: C 29, 10; H 6,05; Al 16,30; Br 48,42%.

Получение диэтилалюминийгидрида. К 24 *г* (0,14 *М*) диэтилалюминийбромида прибавлено при перемешивании по каплям 15,5 *мл* (0,14 *М*) абсолютного эфира. К образовавшемуся эфирату добавлено 1,45 *г* (0,18 *М*) мелкораздробленного гидрида лития (100 меш); реакционная смесь при перешивании была нагрета в течение 1 часа при 50—60°. Затем к смеси было прилито 20 *мл* сухого бензола. После осаждения осадка осветленная жидкость была осторожно сифонирована. Эта операция была повторена 4 раза. Растворитель отогнан в вакууме водоструйного насоса. Остаток, слегка замутненный, нагрет в вакууме 1 *мм* при 50—60° в течение 40—60 мин. для удаления остатков эфира и затем перегнан в вакууме 1 *мм*, получено 11,5 *г* (92% от теорет.) диэтилалюминийгидрида с т. кип. 77° (1 *мм*). Найдено: C 55,58; 55,79; H 12,57; 12,53; Al 31,30; 31,05%. $C_4H_{11}Al$. Вычислено: C 55,86; H 12,79; Al 31,34%.

При разложении диэтилалюминийгидрида бутиловым спиртом выделена смесь газов, состоящая из водорода и этана в отношении 1 : 2.

ВЫВОДЫ

Предложен удобный метод получения диэтилалюминийгидрида из диэтилалюминийбромида и гидрида лития.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
23.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, K. Schneider, G. Schneider, Angew. Chemie **67**, 425 (1955).
2. Л. И. Захаркин и И. М. Хорлина, Докл. АН СССР **116**, 422 (1957).
3. Л. И. Захаркин и И. М. Хорлина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2255.
4. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин и В. В. Гавриленко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 100.
5. K. Ziegler, Angew. Chemie **64**, 323 (1952).

А. Д. ПЕТРОВ, В. М. ВДОВИН и К. С. ПУЩЕВАЯ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ α, ω-ДИ(ХЛОРАЛКИЛ)ТЕТРААЛКИЛДИСИЛОКСАНОВ С ЭТИЛАМИНОМ

Реакция взаимодействия кремнеорганических моно-α-хлоридов (типа $\equiv SiCH_2Cl$) с первичными аминами изучена в ряде работ [1—3]. Взаимодействие осуществляется по схеме

$$\equiv SiCH_2Cl + RNH_2 \rightarrow SiCH_2N(R)-H + RNH_2 \cdot HCl$$

С целью получения кремнеорганических диаминов типа

$$H-N(R)(CH_2)_n-Si(R)-O-Si(R)(CH_2)_nN(R)-H,$$

где $n=1,3$ мы исследовали реакцию между этиламином и дихлоридами: сим.ди(хлорметил)тетраметилдисилоксаном и сим.ди(γ-хлорпропил)тетраалкилдисилоксанами.

Первый из названных — дихлорид взаимодействовал с этиламином уже при комнатной температуре, однако реакция прошла в неожиданном направлении по схеме

$$(CH_3)_2SiCH_2Cl\text{-}O\text{-}(CH_3)_2SiCH_2Cl + 2C_2H_5NH_2 \rightarrow (CH_3)_2SiCH_2\text{-}O\text{-}(CH_3)_2SiCH_2N(C_2H_5) + C_2H_5NH_2 \cdot HCl$$

с выходом циклического моноамина ~ 90%. Так как в сходных условиях реакции [2] при взаимодействии моно-α-хлоридов с этиламином образования соединений типа $\equiv SiCH_2-N(R)-CH_2-Si\equiv$ не наблюдалось, то единственным объяснением указанного течения реакции может служить тенденция к образованию шестичленного цикла. $[ClCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(C_2H_5)]_2O$ в реакции с этиламином оказался значительно менее реакционноспособным и не реагировал с ним за период 10 суток при комнатной температуре. Однако в более жестких условиях (автоклав, 100°, 6 час.) реакция проходила, причем по обычной схеме

$$[ClCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(C_2H_5)]_2O + 4C_2H_5NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow [(C_2N_5)NHCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(C_2H_5)]_2O + 2C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$$

с выходом диамина ~ 70%. Аналогичные диамины получались из $[ClCH_2CH_2H_2Si(CH_3)_2]_2O$ $H_2NC_2H_5$ и H_2NCH_3 также в автоклаве при 100°.

Меньшая активность γ-хлорпропилсилильного соединения по сравнению с α-хлорметилсилильным вероятнее всего объясняется нуклеофильным характером реакции замещения хлора на — NHR-группу. Ранее [5, 6] на других примерах также отмечалась, что кремнеорганические γ-хлориды значительно менее активны, чем α-хлориды в реакциях нуклеофильного замещения (S_N2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный $[(ClCH_2)Si(CH_3)_2]_2O$ получался гидролизом $ClCH_2(CH_3)_2SiCl$. Сим.ди(γ-хлорпропил)тетраалкилдисилоксаны [(III), (IV) табл. 1] также вполне доступны и могут быть получены присоединением хлористого аллила к диалкилхлорсиланам в условиях атмосферного давления (в присутствии H_2PtCl_6) и последующим гидролизом дихлоридов (I) и (II). Свойства полученных соединений представлены в таблице.

Взаимодействие $C_2H_5NH_2$ и $[(ClCH_2)Si(CH_3)_2]_2O$. 24,7 *г* (0,107 *М*) сим.ди(хлорметил)тетраметилдисилоксана и 41,0 *г* (0,91 *М*) этиламина помещали в толстостенную колбу с притертой и надежно закрепленной пробкой. Через несколько часов в реакционной смеси образовалось два слоя жидкости — верхний прозрачный и подвижный, нижний — мутный, консистентный. Всего содержимое колбы стояло 3 суток

Свойства полученных соединений

Таблица

Номер соединения	Формула	Выход в %	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено *MR*	Вычислено *MR*	Элементарный анализ в %	
								найдено	вычислено
I*	$[ClCH_2CH_2CH_2]Si(CH_3)(C_2H_5)Cl$	35	101—103(34)	1,4553	0,8815				
II*	$[ClCH_2CH_2CH_2]Si(C_2H_5)_2Cl$	44	91—93(10)	1,4600	1,0400			Cl 35,6; 35,8	Cl 35,6
III	$[(ClCH_2CH_2CH_2)Si(C_2H_5)(CH_3)]_2O$	70	125(3)	1,4577	0,9950	86,4	86,3	Si 18,1	Si 17,8
IV	$[(ClCH_2CH_2CH_2)Si(C_2H_5)_2]_2O$	61	165—168(2)	1,4654	1,0062	94,7	95,2	Si 17,0; 16,6 C 48,9; 48,7 H 9,2	Si 16,4 C 48,9 H 9,4
V	$[H(C_2H_5)NCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(C_2H_5)]_2O$	69**	152(2)	1,4511	0,8745	102,5	102,5	Si 16,1; 16,5 C 58,2; 58,1 H 12,5; 12,1 N 8,8; 8,7	Si 16,8 C 57,8 H 12,1 N 84
VI	$(CH_3)_2-Si-CH$ $O \quad N-C_2H_5$ $(CH_3)_2-Si-CH_2$	91,5**	61(17)	1,4320	0,8768	60,1	59,9	C 46,5; 46,3 H 10,4; 10,5 N 7,7; 8,0	C 47,2 H 10,4 N 7,5
VII	$[H(C_2H_5)NCH_2CH_2Si(CH_3)_2]_2O$	58**	123—126(2)	1,4440	0,8658	93,4	93,5	N 9,2; 9,2	N 9,1
VIII	$[HCH_3NCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2]_2O$	53**	112—114(2)	1,4433	0,8733	84,0	84,2	N 9,9; 10,0	N 11,1

* Литературные данные см. в работе [4].
** Считая на взятый дихлорид.

при 20 ±5°, а затем верхний слой (24,5 *г*) отделяли и разгонкой получали из него 19,9 *г* (VI). 0,3634 *г* вещества в спиртовом растворе оттитровывается 17,4 *мл* 0,1 *N* HCl. Для $C_8H_{21}Si_2NO$ (VI) вычислено 17,8 *мл*.

Взаимодействие $C_2H_5NH_2$ и $[ClCH_2CH_2Si(CH_3)(C_2H_5)]_2O$. Смесь из 20 *г* (0,063 *М*) сим.ди-(γ-хлорпропил)-диэтилдиметилдисилоксана и 45 *г* (1 *М*) этиламина оставалась прозрачной, однородной, подвижной жидкостью в течение 10 суток стояния в условиях предыдущего опыта. Повторение опыта в тех же масштабах в автоклавных условиях (100°, 6 час.) привело к образованию неоднородной смеси — бесцветная легкая жидкость и тяжелая серая кашица. Разгонкой жидкой части смеси выделено 14,5 *г* (V) с т. кип. 148—152° (2 *мм*). 0,1503 *г* этого вещества оттитровывались 8,7 *мл* 0,1 *N* HCl; для (V) вычислено 9,0 *мл*. В аналогичных условиях из $[ClCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2]_2O$ *, $H_2NC_2H_5$ и H_2NCH_3 получены диамины (VII) и (VIII).

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии α, ω-ди(хлорметил)тетраметилдисилоксана с этиламином реакция проходит при комнатной температуре с образованием циклического моноамина (2,2,6,6-тетраметил-4-этил-1-окса-2,6-сила-4-азоциклогексана).

2. α, ω-ди (γ-хлорпропил)тетраалкилдисилоксаны не взаимодействуют с этиламином при комнатной температуре, а при повышенной температуре реакция проходит с образованием линейного диамина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. P. D. George, I. R. Elliott, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 3493 (1955).
2. К. А. Андрианов и Л. М. Волкова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 278.
3. J. E. Noll, I. L. Speir, B. F. Daubert, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3867 (1951).
4. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и др., Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1206.
5. Е. А. Чернышев, В. Ф. Миронов и А. Д. Петров, Труды конференции. Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, вып. 1, ЦБТИ, Л., 1958, стр. 15.
6. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1199; В. Ф. Миронов, Докл. АН СССР **108**, № 2 (1956).
7. А. Д. Петров, В. Н. Вдовин и Р. Султанов, Докл. АН СССР, **128**, 6 (1958).

---

* Этот α,ω-дихлорид получен взаимодействием $ClCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$ и CH_3MgCl, с последующим гидролизом реакционной смеси, по методике ранее применявшейся для синтеза α,ω-дицианалкилтетраалкилдисилоксанов [7].

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

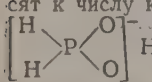
1960, № 1

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

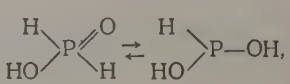
ЭФИРЫ ФОСФОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Глубокоуважаемый редактор!

Эфиры фосфорноватистой кислоты до сих пор не были получены, и сама возможность их существования была под сомнением: фосфорноватистую кислоту часто относят к числу кислот с комплексным анионом:



которые, как известно, не образуют эфиров. С другой стороны А. И. Бродский с сотрудниками доказали наличие таутометрии:



что обосновывало возможность существования ее эфиров.

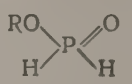
Мы нашли, что фосфорноватистая кислота на холоду гладко реагирует с диазоалканами с образованием соответствующих эфиров, причем даже при большом избытке диазоалкана реагирует только один моль его. Получены:

$(CH_3O)P(O)H_2$: т. кип. 25—25,5° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,4275; d_4^{20} 1,2177. Найдено: C 15,3; 15,4; M 6,6; 6,4; P 38,4; 38,5%; MR 16,91 (отсюда AR_P 5,14). Вычислено: C 15,0; H 6,3; P 38,7%.

$(C_2H_5O)P(O)H_2$: т. кип. 31—32° (2 *мм*); nD_0^{20} 1,4250; d_4^{20} 1,1120. Найдено: P 32,7; 32,6%; *MR* 21,64 (отсюда AR_P 5,25). Вычислено: P 32,9%.

Эфиры фосфорноватистой кислоты бесцветные жидкости, легко разлагающиеся при комнатной температуре; при охлаждении закристаллизовываются (т. пл. ~ —20°) и хорошо хранятся при —60—70°; окисляются на воздухе, гидролизуются водой, дают качественные реакции фосфорноватистой кислоты.

Таким образом образование эфиров фосфорноватистой кислоты свидетельствует в пользу ее ковалентного строения и против комплексного. Неспособность эфиров к дальнейшей реакции с диазоалканами следует связать с преобладанием формы



М. И. Кабачник, А. Э. Шипов и Т. А. Мастрюкова

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
15.X.1959

СИНТЕЗ ХЛОРИСТОГО ОЛОВА ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Известно, что при действии газообразного хлора на металлическое олово образуется хлорное олово ($SnCl_4$). Получить хлористое олово $SnCl_2$ непосредственно из элементов до сих пор не удавалось. Обычно оно получается растворением металлического олова в соляной кислоте с последующей кристаллизацией двухводного кристаллогидрата и обезвоживанием последнего. В результате исследования механизма и кинетики реакций взаимодействия газообразного хлора и хлорного олова с металлическим найдены условия получения хлористого олова действием газообразного хлора на металлическое олово. Показана возможность осуществить процесс двумя различными способами: при температуре выше температуры кипения хлористого олова (606°) и при температуре несколько превышающей температуру плавления олова (235—300°).

Необходимым условием для осуществления процесса является обеспечение достаточного контакта между газовой фазой и реакционной поверхностью олова, при обязательном избытке последнего. Эта задача по-разному решается в случае проведения процесса при высоких температурах (испарение $SnCl_2$ с поверхности) и при низких (обновление поверхности олова). Предложенные методы могут быть использованы не только в лабораторном, но и в промышленном масштабе. Испытание в промышленном масштабе прошли успешно. Принципы, лежащие в основе низкотемпературного способа получения, а также аппарат, предложенный нами для этих целей, могут быть использованы для получения ряда других продуктов. В частности, этим способом удалось осуществить получение безводного треххлористого титата из тетрахлорида.

В. И. Евдокимов и И. С. Морозов

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
20.X.1959

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗОМЕРЫ ПРОПЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХ- И ПЯТИВАЛЕНТНОЙ СУРЬМЫ

Глубокоуважаемый редактор!

Продолжая изучать стереохимию металлоорганических соединений этиленового ряда, мы синтезировали серию геометрических изомеров пропенильных соединений трех- и пятивалентной сурьмы. Цис- и транс-пропениллитий с треххлористой сурьмой образуют соответственно три-цис- и три-транс-пропенилсурьму. Реакция этих изомеров с галоидами привела к серии изомерных соединений пятивалентной сурьмы

$$(CH_3CH{=}CH)_3Sb + X_2 \rightarrow (CH_3CH{=}CH)_3SbX_2,\ X{=}Cl,\ Br,\ I.$$

Хлор- и бромсодержащие цис-соединения являются кристаллическими веществами, а транс-соединения жидкости. Отнесение конфигураций сделано на основании ИК-спектров поглощения и согласуется с установленной нами закономерностью [1].

Синтезированы жидкие геометрические изомеры пентапропенилсурьмы из цис- и транс-изомеров двубромистой трипропенилсурьмы и соответствующих изомеров пропениллития

$$(CH_3CH{=}CH)_3SbBr_2 + 2CH_3CH{=}CHLi \rightarrow (CH_3CH{=}CH)_5Sb + 2LiBr.$$

Они разнятся по коэффициенту преломления и ИК-спектру поглощения. При обработке этих изомеров определенным количеством брома получены опять два соединения бромистого тетрапропенилстибония.

$$(CH_3CH{=}CH)_5Sb + Br_2 \rightarrow (CH_3CH{=}CH)_4SbBr + CH_3CH{=}CHBr,$$

обладающие различными температурами плавления и ИК-спектрами поглощения.

А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. В. Новикова

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
29.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и А. Е. Борисов, Докл. АН СССР **60**, 67 (1948); А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. В. Новикова, Докл. АН СССР, **119**, 504 (1958); А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. В. Новикова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 1216.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ С АСИММЕТРИЧЕСКИМИ РТУТНООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Глубокоуважаемый редактор!

Мы описали (1) реакцию инициированного перекисью бензоила взаимодействия четыреххлористого углерода с симметрическими ртутноорганическими соединениями, текущую по уравнению: $R_2Hg + CCl_4 \rightarrow RHgCl + RCCl_3$.

В настоящем исследовании мы применили эту реакцию гомолитического обмена к несимметрическим полным ртутноорганическим соединениям. Соединения RHgR′ реагируют с четыреххлористым углеродом в присутствии перекиси по схеме:

$$(C_6H_5COO)_2 \rightarrow C_6H_5COO\cdot + C_6H_5^{\cdot} + CO_2$$

$$C_6H_5^{\cdot} + CCl_4 \rightarrow C_6H_5Cl + CCl_3^{\cdot}$$

$$RHgR' + CCl_3^{\cdot} \rightarrow R'Hg^{\cdot} + RCCl_3^{\cdot}$$

$$R'Hg^{\cdot} + CCl_4 \rightarrow R'HgCl + CCl_3^{\cdot} \text{ и т. д.}$$

$$2CCl_3^{\cdot} \rightarrow CCl_3—CCl_3 \text{ обрыв цепи}$$

При этом, связанным с ртутью в R′HgCl остается всегда радикал менее электроотрицательный [2], а в $RCCl_3$ превращается более электроотрицательный радикал. Свободный радикал $CCl_3^{\cdot}$ атакует тот же связанный с атомом ртути радикал, который подвергается электрофильной атаке иона водорода при разложении RHgR′ кислотой. Полученные данные сведены в таблицу.

Таблица

Исходные соединения	Константы	Выделенные продукты реакции (выход в %)
$C_6H_5HgC_2H_5$	Масло	C_2H_5HgCl(87%)+$C_6H_5CCl_3$
$C_6H_5CH_2HgC_4H_9$	Масло	$C_6H_5CH_2HgCl$(73%)+$C_4H_9CCl_3$(58%)
$C_6H_5HgC_4H_9$	Масло	C_4H_9HgCl(76%)+$C_6H_5CCl_3$(72%)
$C_6H_5HgC_6H_{11}$	Т. пл. 59—61°	$C_6H_{11}HgCl$(83%)+$C_6H_5CCl_3$(43%)
$C_6H_5HgCH_2C_6H_5$	Масло	$C_6H_5CH_2HgCl$(73%)+$C_6H_5CCl_3$(33%)
$C_6H_5HgC_6H_4CH_3$-*p*	Т. пл. 167—192°	C_6H_5HgCl(88%)+*p*-$CH_3C_6H_4CCl_3$(82%)
p-$CH_3C_6H_4HgC_6H_4CH_3$-*o*	Т. пл. 159—189°	*o*-$CH_3C_6H_4HgCl$(57%)+*o*-$CH_3C_6H_4CCl_3$(40%)+ +*p*-$CH_3C_6H_4HgCl$(43%)+*p*-$CH_3C_6H_4CCl_3$(60%)
$C_6H_5HgC_{10}H_7$-α	Т. пл. 165—195°	C_6H_5HgCl(73%)+α-$C_{10}H_7CCl_3$(73%)

А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, А. И. Ковредов и Е. И. Голубева

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
29.X.1959.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1951**, 524.
2. M. S. Kharasch, R. Marner, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 3130 (1926); А. Н. Несмеянов и К. А. Кочешков, Уч. записки МГУ **3**, 283 (1934).

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. Б. Штернина. О растворимости солей в водных растворах электролитов 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. Москвитин, М. М. Дубинин и А. И. Сарахов. Исследование адсорбции паров воды на ионных кристаллах. Сообщение 2. Неравновесная сорбция воды на кристаллах йодистого свинца 9
А. А. Баландин, И. И. Брусов и Б. Д. Полковников. Кинетика гидрирования 2-винилпиридина на скелетном никелевом катализаторе . . . 15
Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Н. В Борунова и А. Е. Агрономов. О связи между макроструктурой окиси алюминия и активностью никель-глиноземных катализаторов с различным содержанием никеля 21
Г. Стегнер, А. А. Баландин и А. П. Руденко. Влияние отдельных стадий поликонденсации продуктов каталитического разложения этилового спирта на скорость углеобразования 24
А. М. Рубинштейн, К. И. Словецкая, В. М. Акимов, Н. А. Прибыткова и Л. Д. Креталова. Полиморфизм и каталитические свойства Al_2O_3 31
А. И. Китайгородский, Ю. Т. Стручков, Т. Л. Хоцянова, М. Е. Вольпин и Д. Н. Курсанов. Кристаллические структуры перхлората и йодида тропилия 39
Л. С. Козаченко. Горение бензино-воздушных смесей в турбулентном потоке 45
Е. Т. Денисов. О возможности образования водородной связи между перекисным радикалом и молекулами с гидроксильной группой 53

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина и А. Н. Несмеянов. Обменные реакции в ряду клешнеобразных соединений железа 59
Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина и А. Н. Несмеянов. Новый метод получения алкоксипроизводных соединений циркония 63
Б. А. Арбузов и А. И. Коновалов. Диеновый синтез. Сообщение 2. Изучение реакции диенового синтеза *p*-бензохинона и α-нафтохинона спектрофотометрическим методом 68
И. Н. Назаров, Е. И. Клабуновский и Н. А. Кравченко. О каталитическом синтезе изопрена на основе углеводородных газов. Сообщение 2. Исследование синтеза изопрена на основе пропилена 73
Е. А. Чернышев. О радикальных реакциях присоединения к α-, β-, γ-алкенилсиланам 80
В. Т. Александян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина, Г. С. Тайц, Г. А. Тарасова и Е. М. Терентьева. Оптический метод исследования углеводородов. Сообщение 12. Спектры комбинационного рассеяния некоторых углеводородов разных классов 84
Н. И. Шуйкин и М. И. Черкашин. Каталитические превращения парацимола на платинированном глиноземе под давлением водорода . . . 90
И. В. Николеску, Мирча Иову и Г. И. Никишин. Алкилирование ароматических углеводородов циклогексеном в присутствии $(C_2H_5)_2AlBr \cdot C_2H_5AlBr_2$ 94
А. П. Мещеряков, Л. В. Петрова и А. Д. Петров. О реакционной способности алкенов, ангидридов и хлорангидридов кислот в зависимости от их строения 98
Ю. Т. Стручков и С. Л. Соленова. Пространственные затруднения и конформация молекул. Сообщение 1. Пространственные затруднения в молекулах полигалоидбензолов и их производных 104
Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов и Б. А. Казанский. Каталитическая полимеризация олефинов. Сообщение 3. Об активности контакта закись никеля-силикагель в реакции полимеризации этилена 111
Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Б. А. Казанский. Каталитическая полимеризация олефинов. Сообщение 4. О полимеризации этилена над катализатором закись никеля-силикагель, промотированным окисью алюминия . 115
Я. Т. Эйдус и Н. И. Ершов. О каталитической гидроконденсации окиси

углерода с олефинами. Сообщение 26. Влияние добавки окислов металлов на активность кобальт — кизельгур (кисатиби)-контакта в реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом и гидрополимеризации последнего под действием окиси углерода 120

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов. О превращениях диизобутилена (2,4,4-триметилпентена-1) в условиях деструктивной гидрополимеризации изобутилена 125
Н. И. Шуйкин и В. В. Ан. Дегидратация α-метилтетрагидропирана на титано-глиноземном катализаторе 127
Н. М. Назарова, Л. Х. Фрейдлин и Г. К. Гайворонская. Алкилирование пропана и изопентана этиленом при высоких температурах под давлением 129
И. В. Гостунская, Н. И. Тюнькина и Б. А. Казанский. Изомеризация некоторых диеновых углеводородов в присутствии амида кальция . . . 132
М. И. Кабачник и Е. Н. Цветков. Литийорганические соединения в синтезе эфиров алкил- и арилфосфинистых кислот 133
В. А. Пономаренко и А. Д. Снегова. Синтез кремнеорганических мономеров из гексахлорциклопентадиена и 5,5-дифтортетрахлорциклопентадиена 135
М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская и Р. И. Байкова. Ступенчатый синтез поливинилизопропилового эфира 138
Е. А. Шотт-Львова и Я. К. Сыркин. Дипольный момент дициклогексиламиннитрита 139
А. И. Горбанев и Ю. М. Кесслер. Об учете влияния ионов на структуру воды 140
Л. И. Захаркин и И. М. Хорлина. Улучшенный метод получения диэтилалюминийгидрида 142
А. Д. Петров, В. М. Вдовин и К. С. Пущевая. О взаимодействии α, ω-ди-(хлоралкил)тетраалкилдисилоксанов с этиламином 143

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

М. И. Кабачник, А. Э. Шипов и Т. А. Мастрюкова. Эфиры фосфорноватистой кислоты 146
В. И. Евдокимов и И. С. Морозов. Синтез хлористого олова из элементов 147
А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. В. Новикова. Геометрические изомеры пропенильных соединений трех- и пятивалентной сурьмы . . . 147
А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, А. И. Ковредов и Е. И. Голубева. Взаимодействие свободных радикалов с асимметрическими ртутноорганическими соединениями 148

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

E. B. Shternina. About Salts' Solubility in Aqueous Electrolytic Solutions . . 3

PHYSICAL CHEMISTRY

N. N. Moskvitin, M. M. Dubinin and A. I. Sarakhov. Study of Water Vapours Adsorption on Ionic Crystals. 2. Unequilibrium Sorption of Water on Lead Iodide Crystals 9
A. A. Balandin, I. I. Brusov and B. D. Polkovnikov. Hydrogenation Kinetics of 2-Vinyl-pyridine on Nickel Skeleton Catalyst 15
L. Kh. Freidlin, A. A. Balandin, N. V. Borunova and A. E. Agronomov. On the Relation between Macrostructure of Aluminium Oxide and the Activity of Nickel-alumina Catalysts Having Different Contents in Nickel 21
H. Stegner, A. A. Balandin and A. P. Rudenko. Effect of Individual Stages of Polycondensation of Products Resulting from Catalytic Decomposition of Ethyl Alcohol on the Rate of Coal Formation 24
A. M. Rubinstein, K. I. Slovetskaya, V. M. Akimov, N. A. Pribytkova and L. D. Kretalova. Polymorphism and Catalytic Properties of Alumina 31
A. I. Kitaigorodsky, Yu. T. Struchkov, T. L. Khotsyanova, M. E. Volpin and D. N. Kursanov. Crystal Structures of Tropilium Perchlorate and Tropilium Iodide 39
L. S. Kozachenko. Combustion of Benzine-air Mixtures in Turbulent Flow . 45
E. T. Denisov. On Possible Formation of Hydrogen Bonds between Peroxide Radical and Molecules Having Hydroxyl Groups 53

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

R. Kh. Freidlina, E. M. Brainina and A. N. Nesmeyanov. Exchange Reactions in Series of Chelate Compounds of Iron 59
E. M. Brainina, R. Kh. Freidlina and A. N. Nesmeyanov. A New Method for Preparation of Zirconium Alkoxides 63
B. A. Arbuzov and A. I. Konovalov. Diene Synthesis. 2. Studies of Diene Reactions of *p*-Benzo-quinone and α-Naphtho-quinone by Spectrophotometric Method 68
I. N. Nazarov, E. I. Klabunovsky and N. A. Kravchenko. On Catalytic Synthesis of Isoprene Proceeding from Hydrocarbon Gases. 2. Studies of Isoprene Synthesis Proceeding from Propylene 73
E. A. Chernyshev. On Reactions of Radical Addition to α-, β-, γ-Alkenyl-silanes 80
V. T. Aleksanyan, Kh. E. Sterin, A. L. Liberman, M. Yu. Lukina, G. S. Taits, G. A. Tarasova and E. M. Terentieva. Optical Method for Studying Hydrocarbons. 12. Spectra of Combination Scattering of Some Hydrocarbons of Various Classes 84
N. I. Shuikin and M. I. Cherkashin. Catalytic Conversions of *p*-Cymene on Platinized Alumina under Hydrogen Pressure 90
I. V. Nicolescu, Mircea Iovu and G. I. Nikishin. Alkylation of Aromatic Hydrocarbons by Cyclohexene in Presence of $(C_2H_5)_2AlBrC_2H_5AlBr_2$ . . 94
A. P. Meshcheryakov, L. V. Petrova and A. D. Petrov. On the Reactivity of Alkenes, Anhydrides and Chlorides of Acids Depending on Their Structure 98
Yu. T. Struchkov and S. L. Solenova. Steric Hindrances and Configuration of Molecules. 1. Steric Hindrances in Molecules of Polyhaloid-benzenes and Their Derivatives 104
Ya. T. Eidus, K. V. Puzitsky, N. I. Ershov and B. A. Kazansky. Catalytic Polymerization of Olefines. 3. On the Activity of Nickel Monoxide — Silica Gel Contact in Polymerization Reaction of Ethylene 111
Ya. T. Eidus, K. V. Puzitsky and B. A. Kazansky. Catalytic Polymerization of Olefines. 4. On Polymerization of Ethylene on Nickel Monoxide — Silica Gel Catalyst Promoted by Alumina 115
Ya. T. Eidus and N. I. Ershov. On Catalytic Hydrocondensation of Carbon Monoxide with Olefines. 26. Effect of Metal Oxides Addition on the Activity

of Cobalt — Kieselguhr (Kisatibi) Contact in Hydrocondensation Reaction of Carbon Monoxide with Ethylene and Hydropolymerization of the Latter with Carbon Monoxide 120

SHORT COMMUNICATIONS

Ya. T. Eidus and B. K. Nefedov. On Diisobutylene (2,4,4-Trimethylpentene-1) Conversions in Conditions of the Destructive Isobutylene Hydropolymerization 125
N. I. Shuikin and W. W. An. Dehydration of α-Methyl-tetrahydropyrane on Titanium-Alumina Catalyst 127
N. M. Nazarova, L. Kh. Freidlin and G. K. Gaivoronskaya. Catalytic Alkylation of Propane and Isopentane by Ethylene at High Temperatures under Pressure 129
I. V. Gostunskaya, N. I. Tyunkina and B. A. Kazansky. Isomerization of Certain Diene Hydrocarbons in Presence of Calcium Amide 132
M. I. Kabachnik and E. N. Tsvetkov. Organo-lithium Compounds in Synthesis of Esters of Alkyl- and Aryl-phosphinous Acids 133
V. A. Ponomarenko and A. D. Snegova. Synthesis of Silico-organic Monomers from Hexachlorocyclopentadiene and 5,5-Difluorotetrachlorocyclopentadiene 135
M. F. Shostakovsky, V. A. Gladyshevskaya and R. I. Baikova. Polystage Synthesis of Polyvinylisopropyl Ester 138
E. A. Shott-Lvova and Ya. Syrkin. Dipole Moment of Dicyclohexylaminonitrite 139
A. I. Gorbanev and Yu. M. Kessler. About Registration of Ions Effect on the Structure of Water 140
L. I. Zakharkin and I. M. Khorlina. An Improved Method for Preparation of Diethylaluminium-hydride 142
A. D. Petrov, V. M. Vdovin and K. S. Pushchevaya. On Interaction of α, ω-Di(chloro-alkyl)-tetra-alkyl-disiloxanes with Ethyl-amine 143

LETTERS TO THE EDITOR

M. I. Kabachnik, A. E. Shipov and T. A. Mastryukova. Esters of Hypophosphorous Acid 146
V. I. Evdokimov and I. S. Morozov. Synthesis of Tin Chloride from Elements 147
A. N. Nesmeyanov, A. E. Borisov and N. V. Novikova. Geometric Isomers of Propenyl Antimonous and Antimonic Compounds 147
A. N. Nesmeyanov, A. E. Borisov, A. I. Kovredov and E. I. Golubeva. Interaction between Free Radicals and Asymmetric Organo-mercury Compounds 148

Цена 15 руб.

Printed in the USSR